Ann. Inst. Henri Poincaré,
Vol. IV, nº 3, 1966, p. 159-261.

Section A :
Physique théorique.

Contribution à l'étude des excitations dans les supraconducteurs (*)

Paris
diss 1966

par

Christiane CAROLI
(Faculté des Sciences, Orsay)

SOMMAIRE. — On étudie le spectre des excitations d'un supraconducteur dans trois cas où le paramètre d'ordre varie dans l'espace.

1) Dans un supraconducteur pur de deuxième espèce dans la phase de Schubnikov il apparaît des états localisés d'énergie très inférieure au seuil d'excitation en champ nul, qui modifient les propriétés de basse température du métal (chaleur spécifique, relaxation nucléaire ...).

2) Un supraconducteur pur de première espèce en état de « surchauffe » magnétique contient des excitations de basse énergie localisées au voisinage de la surface. La densité d'états correspondante est mesurable par effet tunnel.

3) Une impureté non magnétique induit des variations spatiales du paramètre d'ordre d'un supraconducteur. A cette perturbation est associée une variation de la température de transition d'un alliage supraconducteur « sale ».

SUMMARY. — The excitation spectrum of a superconductor is studied for three different situations of space-varying order parameter.

1) When a pure type II superconductor is in the Schubnikov state, its spectrum contains localized states with energy much smaller than the gap in zero field. These low-lying excitations have an important effect on the

(*) Cet article représente la thèse de doctorat d'état ès sciences physiques de Mme Caroli, présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, enregistrée au Service des Archives Originales du Centre National de la Recherche Scientifique sous le nº 428, et qui sera soutenue au cours de l'année 1966.

UNIV. LEIDEN BIBL.

low temperature properties of the metal (specific heat, nuclear relaxation...).

2) In the metastable state of superheating a pure type I superconductor contains low energy excitations localized in the vicinity of the surface. The corresponding density of states can be measured by a tunneling experiment.

3) A non magnetic impurity induces space variations of the order parameter of a superconducting solvent. This perturbation is correlated with a modification of the transition temperature of a dirty superconducting alloy.

INTRODUCTION

En 1957, Bardeen, Cooper et Schrieffer [*1*] (1) ont élaboré une théorie microscopique de la supraconductivité. Le principe en est le suivant : si dans un métal il existe une interaction attractive entre les électrons cette interaction ne peut pas être traitée comme une perturbation. La divergence de la série de perturbation traduit un fait physique, qui a été mis en évidence par Cooper [*2*] : pour deux électrons de moments et de spins opposés ajoutés au métal supposé normal, l'état le plus bas en énergie n'est pas celui où les électrons viennent simplement se placer juste au-dessus du niveau de Fermi. A cause de l'interaction attractive ils peuvent abaisser leur énergie en formant un état lié. Suivant ce processus les électrons du supraconducteur se « condensent » en un ensemble de paires liées de moments et de spins opposés. L'interaction attractive est créée, dans le modèle BCS, par l'intermédiaire des phonons.

BCS la schématisent de la façon suivante (et nous ferons la même hypothèse dans tout ce travail).

1) L'interaction attractive n'est pas instantanée :

— On traduit ce retard de l'interaction en disant qu'elle n'existe entre deux électrons que si ces deux électrons ont dans la phase normale des énergies comprises entre $E_F - \omega_D$ et $E_F + \omega_D$. ω_D est la fréquence de Debye, E_F l'énergie de Fermi du métal.

2) Elle est locale :

— En réalité la portée de l'interaction dans l'espace est de l'ordre du rayon de Thomas-Fermi du métal, donc comparable à la distance interatomique. Cette approximation néglige les variations des différentes caractéristiques du supraconducteur à une échelle plus fine que la distance interatomique.

(1) Nous désignerons dans la suite cet article par BCS.

Cette théorie rend bien compte des principales propriétés des supraconducteurs purs et massifs : effet Meissner, absorption des micro-ondes et des ultra-sons.... Elle met en évidence une des caractéristiques les plus spectaculaires des supraconducteurs, l'existence d'un seuil fini d'énergie d'excitation (que nous appellerons « bande interdite »).

Dans un métal normal il existe des excitations d'énergie infinitésimale (on les obtient en créant un quasi-trou et une quasi-particule qui ont tous les deux des impulsions très proches de l'impulsion de Fermi p_F). Dans un supraconducteur pour créer une excitation élémentaire il faut détruire une paire liée, donc fournir l'énergie de liaison, ce qui implique l'existence d'une bande interdite dans le spectre des énergies d'excitation.

Il est clair que cette description, faite en termes d'états propres d'impulsion bien définie, ne s'applique qu'à un métal massif et homogène. Elle ne permet pas, au moins sous sa forme originale, de décrire les alliages supraconducteurs ou les spécimens de très petites dimensions.

En milieu inhomogène ce principe d'explication de la supraconductivité doit certainement subsister. Considérons le cas où la structure du supraconducteur varie très lentement dans l'espace : on serait alors tenté de supposer que le modèle BCS s'applique localement, dans une région de l'espace petite par rapport à la distance caractéristique sur laquelle varie la structure. On voit sur ce cas simple que toutes les propriétés locales, par exemple la densité de charge, ont alors des variations spatiales. En particulier le paramètre Δ qui représente dans la théorie BCS la largeur de la bande interdite devient variable dans l'espace. Dans ce cas, $\Delta(\underset{\sim}{r})$ ne peut plus représenter un seuil d'énergie d'excitation. En effet le spectre des excitations est une propriété de l'*ensemble* du système, et le seuil, s'il existe encore, ne peut pas varier dans l'espace.

Pour calculer les propriétés d'un supraconducteur inhomogène, il faut donc généraliser la théorie de BCS de façon à pouvoir :

1) définir, si c'est possible, $\Delta(\underset{\sim}{r})$ à partir des données microscopiques, et essayer de lui donner un sens physique;

2) calculer la bande interdite dans le spectre des énergies d'excitation du système, si elle existe.

La solution du premier problème a été fournie en partie, en fait bien avant que ne soit élaborée la théorie microscopique BCS, par la théorie phénoménologique de Landau et Ginzburg [3]. Cette théorie décrit un supraconducteur au voisinage de sa température critique T_c. On sait que la transition normal-supraconducteur en champ magnétique nul est du

second ordre. Landau a appliqué à ce cas sa théorie générale des transitions du second ordre [4] : pour cela il faut supposer que dans l'état « ordonné » il existe un « paramètre d'ordre » Ψ non nul, qui s'annule aux températures $T \geqslant T_c$. Dans le cas d'une transition ferromagnétique, par exemple, ce paramètre est l'aimantation spontanée. De plus Landau et Ginzburg supposent que ce paramètre d'ordre peut varier dans l'espace, et associent à ces variations une « énergie de courbure » proportionnelle à $|\vec{\nabla}\Psi(\underset{\sim}{r})|^2$. Enfin ils introduisent le champ magnétique $H(\underset{\sim}{r})$ en imposant que l'énergie libre du supraconducteur soit invariante dans une transformation de jauge. On obtient ainsi une expression *locale* de l'énergie libre, qui doit être minimisée par rapport aux variations du paramètre d'ordre et du champ magnétique (ou du potentiel vecteur $\vec{A}(\underset{\sim}{r})$). Ceci impose que $\Psi(\underset{\sim}{r})$ et $\vec{A}(\underset{\sim}{r})$ soient solutions de deux équations différentielles couplées (équations de Landau-Ginzburg). L'une d'elles, en particulier, donne la valeur de rot H, c'est-à-dire du courant : les hypothèses faites sur la nature du paramètre d'ordre et sa covariance de jauge suffisent à impliquer l'existence de courants permanents. En résolvant ces deux équations (auxquelles il faut ajouter des conditions aux limites) on peut trouver la forme du paramètre d'ordre dans des situations inhomogènes.

Les équations de Landau-Ginzburg font apparaître deux longueurs caractéristiques du supraconducteur :

— la portée dans l'espace des variations du paramètre d'ordre autour de sa valeur d'équilibre en milieu infini $\xi_\Delta(T)$. Elle devient infinie à la température de transition. On retrouve ici une propriété caractéristique des transitions du second ordre;

— la profondeur de pénétration $\lambda(T)$ d'un champ magnétique faible dans le supraconducteur, qui devient aussi infinie à la transition.

Enfin, dans cette théorie le carré du paramètre d'ordre $|\Psi(\underset{\sim}{r})|^2$ est interprété dans le cadre du modèle à deux fluides [5], comme la densité locale d'électrons superfluides.

Cependant les applications de ce modèle sont limitées pour plusieurs raisons :

— il est valable pour un matériau de structure microscopique homogène. Les inhomogénéités (qui se traduisent par des variations de Ψ dans l'espace) ne peuvent être créées que par la présence d'un champ magnétique, ou à partir de conditions aux limites traduisant l'effet d'une perturbation extérieure (surface libre, contact avec un autre métal ou un isolant, etc.),

Nous appellerons ce type de variations spatiales « inhomogénéités macroscopiques » car elles se font sur une longueur caractéristique $\xi_\Delta(T)$ ou $\lambda(T)$ toujours très supérieure aux dimensions atomiques :

— les conditions aux limites pour un problème donné ne peuvent être définies qu'à partir d'un calcul microscopique;

— enfin il n'est valable qu'au voisinage de la température de transition.

Même en tenant compte de ces limitations la théorie de Landau et Ginzburg est extrêmement riche en applications : elle a permis par exemple de mettre en évidence l'existence des supraconducteurs de seconde espèce et de calculer leurs propriétés magnétiques [6].

En 1958, Gor'kov [7] a reformulé la théorie de BCS en termes de fonctions de Green. Ce traitement ne fait aucune hypothèse d'homogénéité spatiale. La supraconductivité se traduit dans ce modèle de la façon suivante : en plus de la fonction de Green à une particule ordinaire (2)

$$G(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{r'}t) = -i \langle T \{ \psi(\underset{\sim}{r}0)\psi^+(\underset{\sim}{r'}t) \} \rangle$$

il existe une fonction de Green anormale $F^+(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{r'}t)$ liée à l'existence des paires, définie par $F^+(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{r'}, t) = \langle T \{ \psi^\dagger_\uparrow(\underset{\sim}{r}0)\psi^\dagger_\downarrow(\underset{\sim}{r'}t) \} \rangle$. La quantité

$$F^+(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{r}, 0) = \langle \psi^\dagger_\downarrow(\underset{\sim}{r})\psi^\dagger_\uparrow(\underset{\sim}{r}) \rangle$$

est appelée « amplitude de condensation » des paires. Elle est, très qualitativement, une mesure de la densité de paires en chaque point. C'est le fait que cette amplitude ait une valeur non nulle qui est la caractéristique la plus générale de l'état supraconducteur. Enfin on définit un paramètre d'ordre $\Delta(\underset{\sim}{r})$ par $\Delta(\underset{\sim}{r}) = V \langle \psi_\uparrow(\underset{\sim}{r})\psi_\downarrow(\underset{\sim}{r}) \rangle$ (V étant la force de l'interaction attractive entre les électrons) dans un supraconducteur homogène et massif en champ nul Δ est simplement la bande interdite de BCS.

A partir de cette formulation Gor'kov [8] a pu obtenir les équations de Landau et Ginzburg, évidemment comme résultat d'une approximation. En effet le paramètre d'ordre $\Delta(\underset{\sim}{r})$ doit être déterminé de façon self-consistence. Au voisinage de la température de transition, l'équation de self-

---

(2) $\psi(\underset{\sim}{r}, t)$ et $\psi^+(\underset{\sim}{r}t)$ sont les opérateurs qui détruisent et créent un électron au point $\underset{\sim}{r}$ et au temps t ($\psi(\underset{\sim}{r}, 0)$ est relatif au temps $t = 0$), T est l'opérateur qui ordonne les temps, et $\langle\ \rangle$ symbolise la moyenne thermodynamique.

consistence pour $\Delta(r)$ est une équation intégrale linéaire (3) dont le noyau a dans l'espace pour un supraconducteur pur une portée ξ_0, portée des corrélations de position dans le supraconducteur. La valeur de $\Delta(r)$ en un point dépend donc de ses valeurs (et de celles du champ magnétique) dans une sphère de rayon ξ_0 centrée au point r. On ne peut obtenir, à partir de cette équation *non locale*, les équations *locales* de Landau-Ginzburg, que si les variations spatiales de $\Delta(r)$ et du champ magnétique se font sur des distances très supérieures à ξ_0, donc si $\frac{\xi_\Delta(T)}{\lambda(T)} \gg \xi_0$ (4). Ces conditions sont remplies si $\frac{T_c - T}{T_c} \ll 1$. On montre alors que le paramètre d'ordre phénoménologique de Landau et Ginzburg $\Psi(r)$ est simplement proportionnel à $\Delta(r)$, qui est lui-même relié aux données microscopiques.

Enfin des méthodes analogues permettent de calculer, pour des situations très variées [9], les conditions aux limites « microscopiques » qui doivent s'ajouter aux équations de Landau et Ginzburg.

Il serait évidemment souhaitable de disposer d'une description locale du type Landau-Ginzburg à toute température et tout champ magnétique. Une telle extension a été faite par Werthamer [10] et Tewordt [11], mais elle n'est valable que si le paramètre d'ordre varie peu sur une longueur de cohérence. Pour avoir une idée des limitations qu'impose cette condition, nous calculons dans l'Appendice B la portée $\xi_\Delta(T)$ des variations spatiales « macroscopiques » du paramètre d'ordre pour un métal pur ou un alliage sale (dans lequel le libre parcours moyen des électrons l est très inférieur à la longueur de cohérence ξ_0 du solvant). Nous trouvons que, à $T = 0$ et en champ nul, ξ_Δ est de l'ordre de la longueur de cohérence. La limitation est donc sérieuse.

Il est clair que les équations de Landau-Ginzburg, qui négligent les variations de paramètre d'ordre sur des distances de l'ordre de ξ_0, très

---

(3) Au voisinage de T_c comme la transition normal-supraconducteur est du second ordre, $\Delta(r)$ est petit et la condition de self-consistence générale peut être développée en puissances de Δ.

(4) Il faut insister sur la différence physique entre ξ_0 et $\xi_\Delta(T)$. La longueur de cohérence $\xi_0 = \frac{0{,}18\ v_F}{T_c}$ une quantité indépendante de la température (c'est la portée des corrélations de position dans la phase supraconductrice). Par contre la portée ξ_Δ des variations spatiales du paramètre d'ordre dépend de la température (elle devient infinie à la température critique). C'est une longueur analogue à la portée des corrélations d'aimantation dans un ferromagnétique, qui devient infinie à la température de Curie.

supérieures aux distances interatomiques ([5]) ne peuvent pas décrire les inhomogénéités « microscopiques » éventuelles. Pour en rendre compte il faut chercher une solution plus « fine » de l'équation de self-consistence pour $\Delta(r)$.

Par ailleurs, même quand nous connaissons, d'une façon ou d'une autre, la forme spatiale de $\Delta(r)$, il reste à résoudre le deuxième problème : calculer le spectre des excitations, et en particulier la largeur de la bande interdite si elle existe. Pour obtenir le spectre dans une situation inhomogène, et les propriétés qui en découlent (phénomènes dissipatifs, de transport...), il faut revenir au calcul microscopique. On rencontre alors deux types de situations à inhomogénéités macroscopiques :

1) il arrive qu'on puisse, au voisinage d'une transition du second ordre, calculer directement toutes les propriétés du supraconducteur, à toute température, par un développement en puissances du paramètre d'ordre, qui est alors petit. C'est le cas des matériaux de 2e espèce au voisinage de leur champ critique supérieur traité par de Gennes [*12*] et Maki [*13*]. Pour le cas « sale » ($l \ll \xi_0$) sous l'effet du champ magnétique, le paramètre d'ordre varie fortement dans l'espace, mais a une moyenne non nulle, alors que le spectre des énergies d'excitation ne présente plus de bande interdite [*14*] ;

2) ces développements en série de puissances de Δ ne convergent pas toujours. Pour un supraconducteur BCS, par exemple, on ne peut pas développer la densité d'états en série de puissances de Δ. Le développement converge seulement quand le supraconducteur est du type « sans bande interdite ». On doit revenir alors dans chaque cas précis aux équations microscopiques pour calculer par exemple le spectre des énergies d'excitation. C'est cette méthode que nous employons :

— au chapitre I pour calculer la densité d'états, l'absorption des ultrasons et la relaxation nucléaire dans un supraconducteur de seconde espèce contenant une faible densité de lignes de vortex (le champ magnétique est alors un peu supérieur au champ de première pénétration H_{c1});

— au chapitre II pour calculer la densité d'états mesurable par effet tunnel dans un supraconducteur de première espèce dans un état métastable de « surchauffe » (phase supraconductrice dans un champ supérieur au champ critique);

([5]) La plus courte longueur de cohérence que l'on connaisse actuellement pour un corps pur est celle de Nb_3Sn, estimée à environ 50 à 100 Å. Dans les supraconducteurs de 1re espèce (Sn, In, Al ...) ξ_0 vaut toujours plusieurs milliers d'angströms.

— enfin dans le chapitre III nous étudions la température de transition des alliages supraconducteurs à impuretés non magnétiques. Dans ce cas le paramètre d'ordre présente des variations à l'échelle atomique, que les équations de Landau et Ginzburg ne décrivent pas. Nous cherchons donc une solution plus détaillée de l'équation de self-consistence pour $\Delta(r)$, qu'on peut ensuite utiliser pour étudier le spectre d'excitations de l'alliage.

I. — EXCITATIONS DE BASSE ÉNERGIE DANS LES SUPRACONDUCTEURS DE 2e ESPÈCE

I.1 Phase de Schubnikov. Description d'une ligne de Vortex.

Comme nous le verrons dans le chapitre III, on peut créer des inhomogénéités « microscopiques » dans un supraconducteur aussi bien que dans un métal normal par l'addition d'impuretés. Il existe cependant un moyen de créer uniquement les inhomogénéités spatiales « macroscopiques » particulières aux supraconducteurs (métaux purs ou alliages) : c'est l'application d'un champ magnétique assez fort. En effet, la profondeur de pénétration du champ $\lambda(T)$ est finie, donc la présence du champ suffit à placer dans une situation inhomogène un supraconducteur — même s'il s'agit d'un métal pur —.

En champ faible un supraconducteur exclut complètement le flux magnétique, sauf sur une épaisseur $\lambda(T)$ au voisinage de sa surface. Dans les supraconducteurs de première espèce (Sn, Al, In, ...) ce diamagnétisme total cesse brusquement quand $H = H_c$ (H_c est le champ critique) (6). Cependant on a observé depuis longtemps [*15*] que dans certains supraconducteurs, dits de 2e espèce, le diamagnétisme diminue progressivement à partir d'un seuil H_{c1} jusqu'à un champ critique supérieur H_{c2}, où l'aimantation s'annule continûment. Ces corps sont en grande majorité des alliages, mais peuvent aussi être des corps purs, comme Nb, ou des composés définis comme V_3Ga, V_3Si....

Landau et Ginzburg [*3*] avaient déjà remarqué l'existence de ces deux types de supraconducteurs, que l'on peut distinguer qualitativement en calculant

(6) Nous considérons ici une géométrie de cylindre infiniment long, parallèle au champ, ce qui exclut les effets de désaimantation, donc la possibilité d'observer l'état intermédiaire.

l'énergie de surface d'une paroi normal-supraconducteur (ces parois apparaissent dans l'état intermédiaire). L'aspect d'une paroi est représenté qualitativement figure 1. Dans la région CM le paramètre d'ordre et le champ magnétique sont tous deux petits, le système perd une énergie de condensation $\frac{H_c^2}{8\pi}$ par unité de volume (H_c étant le champ critique thermodynamique), et ne gagne pas d'énergie magnétique. L'énergie par unité de surface de la paroi est donc, en ordre de grandeur

$$E_p \simeq \frac{H_c^2}{8\pi} [\xi_\Delta(T) - \lambda(T)].$$

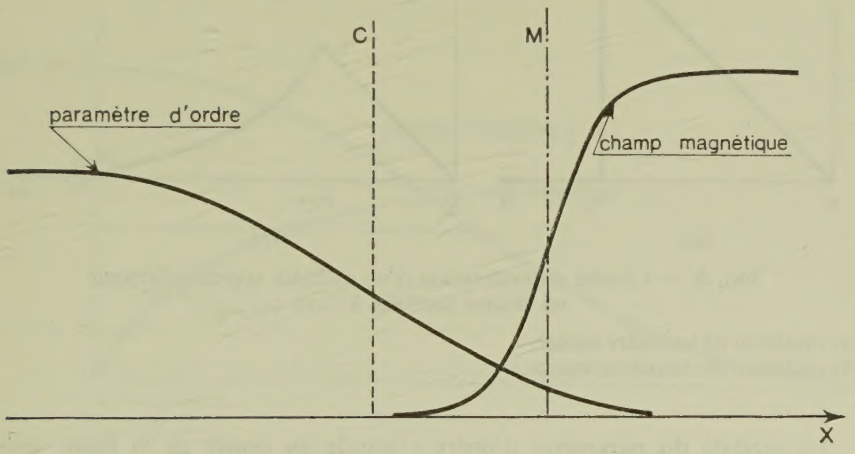

FIG. 1. — Aspect qualitatif d'une paroi métal normal-supraconducteur.

Cette énergie devient négative quand $\lambda(T) > \xi_\Delta(T)$ ou quand $\kappa = \frac{\lambda}{\xi} > 1$. Un calcul plus précis montre que la limite exacte est $\kappa = 1/\sqrt{2}$. On appelle supraconducteurs de première espèce ceux pour lesquels $\kappa < 1/\sqrt{2}$. Ils ont une énergie de paroi positive, il est donc défavorable de former une paroi, le flux magnétique ne pénètre pas (sauf dans l'état intermédiaire où la pénétration du champ est liée non pas à la structure du supraconducteur, mais à la forme géométrique du spécimen). Par contre dans les supraconducteurs de seconde espèce $(\kappa > 1/\sqrt{2})$ le matériau devrait gagner de l'énergie en se subdivisant en régions N et S, de façon à laisser pénétrer au moins partiellement le champ magnétique. C'est ce qu'on observe dans la

région de diamagnétisme partiel ($H_{c1} \leqslant H \leqslant H_{c2}$) de leurs courbes d'aimantation (fig. 2).

L'observation des surfaces a montré qu'il ne s'agit pas ici d'état intermédiaire mais d'une nouvelle phase, appelée phase de Schubnikov, dont la structure a été étudiée par Abrikosov [6] en utilisant les équations de Landau-Ginzburg. Il a proposé une pénétration du champ sous forme de « lignes de vortex » parallèles au champ appliqué. Une telle ligne isolée est représentée figure 3.

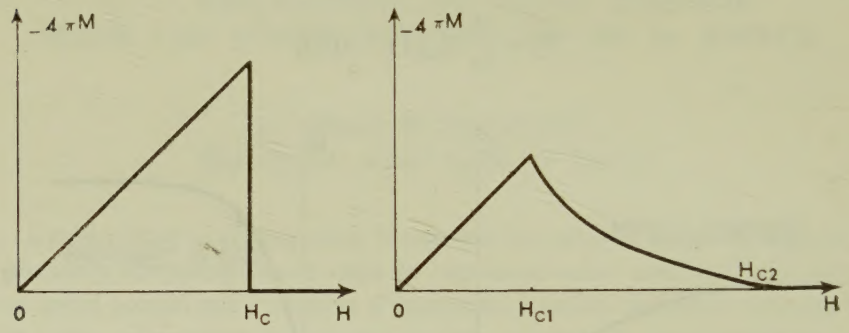

FIG. 2. — Courbe d'aimantation d'un cylindre supraconducteur en champ parallèle à l'axe :

a) matériau de première espèce,
b) matériau de deuxième espèce.

Le module du paramètre d'ordre s'annule au centre de la ligne, puis croît linéairement. Au-delà d'une distance de l'ordre de $\xi_\Delta(T)$, il a à peu près rejoint sa valeur d'équilibre en champ nul Δ_∞. Cette inhomogénéité macroscopique se superpose aux inhomogénéités microscopiques éventuelles. Le champ magnétique est maximum au centre de la ligne. Il décroît quand on s'éloigne de la ligne, et est à peu près nul pour $r > \lambda(T)$ (r étant la distance au centre de la ligne). Chaque ligne de vortex contient un quantum de flux $\Phi_0 = \dfrac{hc}{2e} = 2.10^{-7}$ G cm^2.

Quand on augmente le champ extérieur, le nombre n de lignes par centimètre carré augmente, l'induction magnétique est $B = n\Phi_0$.

Deux lignes de vortex parallèles se repoussent, la densité n de lignes est fixée par l'équilibre entre ces forces de répulsion et la pression magnétique extérieure. Dans un spécimen pur l'ensemble des lignes s'ordonne en réseau compact triangulaire [16].

Ce résultat a été confirmé par des expériences de diffraction des neutrons sur le niobium [*17*] au voisinage du champ critique supérieur H_{c2} (7).

Au voisinage du champ de première pénétration H_{c1} l'induction est encore faible, les lignes sont très éloignées les unes des autres, on peut considérer qu'elles n'interagissent pas, et que la structure de chaque ligne est celle d'une ligne isolée. Dans ce cas nous connaissons en détail le paramètre d'ordre $\Delta(r)$ et le champ magnétique (ou le potentiel vecteur $A(r)$) dans le domaine de validité des équations de Landau-Ginzburg ($T \simeq T_c$). Ils nous sont donnés par la solution d'Abrikosov [*6*]. Leur forme est représentée sur la figure 3 et doit rester qualitativement la même à toute température. Nous allons calculer le spectre des quasi-particules pour une telle ligne.

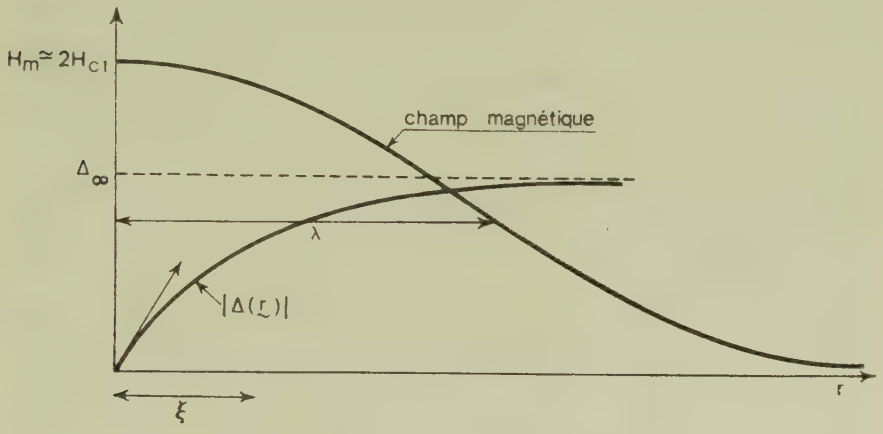

FIG. 3. — Structure d'une ligne de vortex.

I.2 Spectre d'excitations de basse énergie.

Nous nous limitons pour ce calcul à des matériaux *purs* dans lesquels :

— le paramètre de Landau-Ginzburg $\kappa = \dfrac{\lambda(T)}{\xi_\Delta(T)} \gg 1$,

— le champ magnétique H est très inférieur au champ critique supérieur H_{c2} (mais supérieur au champ de première pénétration H_{c1}).

$$H_{c1} \lesssim H \ll H_{c2}$$

(7) Au voisinage de H_{c1} les résultats de la diffraction de neutrons ne permettent pas de décider si les lignes de vortex forment un réseau triangulaire ou une structure « liquide » avec un ordre à courte distance.

(ceci est possible puisque nous nous limitons à $\kappa \gg 1$, ce qui entraîne $H_{c1} \ll H_{c2}$).

De plus, comme nous ne connaissons la forme du paramètre d'ordre et du potentiel vecteur que par la solution d'Abrikosov, qui dérive des équations de Landau-Ginzburg, notre calcul n'est strictement valable que pour $T \simeq T_c$ [8].

Le domaine des énergies supérieures ou comparables à la largeur de la bande interdite du supraconducteur en champ nul Δ_∞ a été examiné par Cyrot [*18*] dans l'approximation suivante : il néglige ce qui se passe dans le « cœur » d'une ligne ($r < \xi_\Delta(T)$) et peut donc considérer le module du paramètre d'ordre comme constant : $|\Delta(\underset{\sim}{r})| = \Delta_\infty$. La seule perturbation due à la ligne est donc l'existence d'un champ magnétique, ou d'une vitesse superfluide $v_s(\underset{\sim}{r})$, qui varie sur des distances de l'ordre de $\lambda(T)$, très supérieures à la taille ξ_0 d'un paquet d'onde formé d'excitations du type BCS. Il peut donc calculer un spectre en chaque point : c'est celui d'un supraconducteur du type BCS animé d'une vitesse superfluide constante et égale à $v_s(\underset{\sim}{r})$. La densité d'états ainsi obtenue est représentée figure 4.

Cette approximation de variation lente n'est pas valable pour décrire les états de basse énergie qui nous intéressent. En effet ces états, s'ils existent, sont certainement localisés dans le cœur des lignes de vortex, où le paramètre d'ordre est petit mais varie fortement sur une longueur $\xi_\Delta(T)$.

Il faut donc chercher une solution des équations microscopiques qui décrivent le système en tenant compte de la forme détaillée du paramètre d'ordre et du potentiel vecteur. Il est commode, pour cela, de décrire le supraconducteur dans le formalisme du « champ self-consistent » [*19*] dérivé de la méthode de Bogoliubov [*20*]. Nous exposons son principe dans l'Appendice A.

Nous passons donc, par une transformation de type Bogoliubov, des opérateurs de création et d'annihilation d'une particule en un point $\psi^+(\underset{\sim}{r})$ et $\psi(\underset{\sim}{r})$ aux opérateurs γ_n^+ et γ_n qui créent et annihilent une excitation, ou quasi-particule, du supraconducteur.

$$\begin{aligned} \psi_\uparrow(\underset{\sim}{r}) &= \sum_n [u_n(\underset{\sim}{r})\gamma_{n\uparrow} + v_n^*(\underset{\sim}{r})\gamma_{n\downarrow}^+] \\ \psi_\downarrow(\underset{\sim}{r}) &= \sum_n [u_n(\underset{\sim}{r})\gamma_{n\downarrow} - v_n^*(\underset{\sim}{r})\gamma_{n\uparrow}^+]. \end{aligned} \tag{I.1}$$

[8] Les applications (relaxation nucléaire, chaleur spécifique, atténuation des ultra-sons) seront développées pour $T \ll T_c$, en supposant que les résultats restent au moins qualitativement les mêmes.

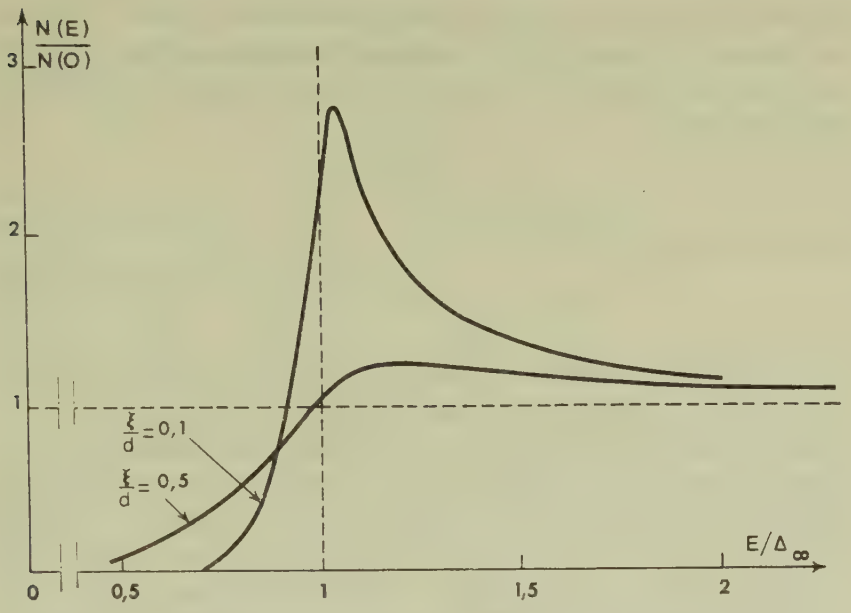

FIG. 4. — Densité des états d'énergie E/Δ_∞ autour d'une ligne de vortex d est la distance moyenne entre deux lignes de vortex (d'après CYROT [*18*]).

Les fonctions $u_n(\underset{\sim}{r})$ et $v_n(\underset{\sim}{r})$, qu'on appelle les « amplitudes de bogoliubons » sont solutions du système d'équations couplées

$$\begin{cases} E_n u_n(\underset{\sim}{r}) = T u_n(\underset{\sim}{r}) + \Delta(\underset{\sim}{r}) v_n(\underset{\sim}{r}) \\ E_n v_n(\underset{\sim}{r}) = -T^* v_n(\underset{\sim}{r}) + \Delta^*(\underset{\sim}{r}) u_n(\underset{\sim}{r}). \end{cases} \tag{I.2}$$

La valeur propre E_n de ce système est l'énergie de l'excitation (n).

T contient l'énergie cinétique et l'énergie potentielle à un électron. Les énergies sont comptées à partir du niveau de Fermi E_F.

En présence d'un potentiel vecteur $\vec{A}$ et en l'absence d'impuretés T et T* sont définis par

$$T = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e\vec{A}}{c}\right)^2 - E_F ; \qquad T^* = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c}\right)^2 - E_F. \tag{I.3}$$

Le paramètre d'ordre $\Delta(\underset{\sim}{r})$ est défini comme d'habitude (Appendice A) par :

$$\Delta(\underset{\sim}{r}) = V \langle \psi_\uparrow(\underset{\sim}{r}) \psi_\downarrow(\underset{\sim}{r}) \rangle. \tag{I.4}$$

(Le signe $\langle\ \rangle$ représente la valeur moyenne thermodynamique). On peut transformer (I.4) grâce à (I.1), et écrire que l'état d'énergie E_n créé par γ_n^+ a sa population d'équilibre thermique $f(E_n)$. Cette distribution est la distribution de Fermi

$$f(E_n) = \left[1 + \exp \frac{E_n}{T}\right]^{-1}$$

(I.4) devient alors :

$$\underset{\sim}{\Delta}(r) = \sum_n u_n(r)\underset{\sim}{v_n^*}(r)[1 - 2f(E_n)]. \tag{I.5}$$

On voit sur les équations (I.2) que u_n et v_n dépendent de $\underset{\sim}{\Delta}(r)$ (I.5) est donc une équation de self-consistence pour le paramètre d'ordre.

Dans le cas qui nous intéresse, nous connaissons directement la solution de cette équation au voisinage de la température critique. Elle nous est donnée par la solution des équations de Landau-Ginzburg (qui satisfait automatiquement à la condition de self-consistence puisque l'équation de Landau-Ginzburg pour le paramètre d'ordre est équivalente à (I.5) quand $T \simeq T_c$). Il suffit alors de résoudre les équations de Bogoliubov (I.2), en prenant pour $\underset{\sim}{\Delta}(r)$ et $\underset{\sim}{\vec{A}}(r)$ la solution d'Abrikosov.

Nous nous plaçons dans le domaine de champ $H \ll H_{c2}$, la distance d entre lignes de vortex est très supérieure à $\xi_\Delta(T)$ [6], donc au rayon des états qui nous intéressent. Nous pouvons, à une bonne approximation considérer pour calculer ces états que les lignes sont indépendantes. Nous calculons donc simplement les excitations autour d'une ligne isolée.

D'après le calcul d'Abrikosov, il existe une jauge dans laquelle le paramètre d'ordre $\underset{\sim}{\Delta}(r)$ à la forme (9)

$$\underset{\sim}{\Delta}(r) = f(r)e^{-i\theta} \tag{I.6}$$

$f(r)$ est réel, nul à $r = 0$, croît linéairement pour $r \ll \xi_\Delta(T)$, et tend pour $r \gg \xi_\Delta(T)$ vers la limite finie Δ_∞. Dans cette jauge A est tangentiel, et pour $r \ll \xi_\Delta(T)$, $\underset{\sim}{A_\theta}(r) \simeq Hr$.

D'après la deuxième équation de Landau-Ginzburg, le courant superfluide est donné en fonction de $\underset{\sim}{\vec{A}}(r)$ et de la phase Φ de $\underset{\sim}{\Delta}(r)$ par

$$j(r) = C^{te} f^2(r)\left[\vec{\nabla}\Phi - \frac{2e\vec{A}}{c}\right]. \tag{I.7}$$

(9) (r, θ, z) sont des coordonnées cylindriques, l'axe z est l'axe de la ligne de vortex.

Le fait que $\Delta(r)$ ait une phase $\Phi = -\theta$ correspond à l'existence de courants superfluides autour de la ligne.

On élimine cette phase en posant

$$u = e^{-i\theta/2}u'$$
$$v = e^{i\theta/2}v'$$

ce qui revient simplement à faire un changement de jauge.

Les équations (I.2) s'écrivent alors

$$\begin{aligned} Eu' &= \left[\frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e\vec{A}}{c} - \frac{\vec{\nabla}\theta}{2}\right)^2 - E_F\right]u' + f(r)v' \\ Ev' &= -\left[\frac{1}{2m}\left[\vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c} + \frac{\vec{\nabla}\theta}{2}\right)^2 - E_F\right]v' + f(r)u'. \end{aligned} \tag{I.8}$$

Nous utilisons pour simplifier l'écriture une notation spinorielle, en posant

$$\widehat{\varphi} = \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} \qquad \widehat{\varphi'} = \begin{bmatrix} u' \\ v' \end{bmatrix}.$$

L'équation (I.8) s'écrit alors :

$$E\widehat{\varphi'} = \sigma_z\left[\frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \sigma_z\frac{e\vec{A}}{c} - \sigma_z\frac{\vec{\nabla}\theta}{2}\right)^2 - E_F\right]\widehat{\varphi'} + \sigma_x \mid \underset{\sim}{\Delta}(r) \mid \widehat{\varphi'} \tag{I.9}$$

σ_x, σ_y et σ_z sont les matrices de Pauli.

On peut remarquer que $\dfrac{e\mid\vec{A}\mid}{c} \sim \dfrac{eHr}{c}$ quand r est petit, et $\dfrac{\mid\vec{\nabla}\theta\mid}{2} = \dfrac{1}{2r}$.

Nous nous intéressons aux excitations de portée $r < \xi_\Delta(T)$. Dans ce cas

$$\frac{e\mid\vec{A}\mid}{c} \Big/ \frac{\mid\vec{\nabla}\theta\mid}{2} \sim \frac{Hr^2}{\Phi_0} \lesssim \frac{H\xi_\Delta^2}{\Phi_0} \sim \frac{H}{H_{c2}}$$

car le champ critique supérieur H_{c2} et la longueur $\xi_\Delta(T)$ sont liés dans le domaine de Landau-Ginzburg par la relation

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_\Delta^2(T)}.$$

Comme nous avons supposé $H \ll H_{c2}$ le terme de potentiel vecteur est négligeable. Cependant la présence du champ magnétique autour de la

ligne de vortex se traduit sur l'équation (I.9) par le terme $\vec{\nabla}\theta$, proportionnel au courant superfluide.

La forme de l'équation (I.9) (qui contient un « potentiel » dépendant uniquement de la variable radiale) suggère de chercher des solutions de la forme

$$\widehat{\varphi'} = e^{ik_z z} e^{i\mu\theta} \widehat{\psi}(r). \tag{I.10}$$

Les valeurs de μ permises sont liées aux propriétés de transformation des fonctions u et v (donc de $\widehat{\varphi}$) dans une rotation de 2π autour de l'axe Oz. Il est plus clair, pour les étudier, de considérer d'abord, au lieu de la géométrie cylindrique, le cas d'un supraconducteur en translation uniforme.

Soit $\dfrac{\vec{q}}{m}$ la vitesse moyenne d'entraînement (dirigée selon l'axe Ox). Choisissons la jauge où $A = 0$ et $\Delta = |\Delta| e^{2iqx}$. En résolvant le système de Bogoliubov (I.2) on aboutit aux amplitudes

$$\begin{aligned} u_k(\vec{r}) &= u_k e^{i(\vec{k}+\vec{q})\cdot\vec{r}} \\ v_k(\vec{r}) &= v_k e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{r}} \end{aligned} \tag{I.11}$$

où u_k et v_k sont les fonctions BCS habituelles [*1*].

Imposons maintenant une condition de périodicité à la fonction d'onde globale des électrons $\Phi(\underset{\sim}{r}_1, \ldots, \underset{\sim}{r}_N)$

$$\Phi(\underset{\sim}{r}_1, \ldots, \underset{\sim}{r}_i, \ldots, \underset{\sim}{r}_N) = \Phi(\underset{\sim}{r}_1, \ldots, \underset{\sim}{r}_i + L_x, \ldots, \underset{\sim}{r}_N) \tag{I.12}$$

quel que soit i.

La fonction Φ décrit des électrons groupés en paires $(\vec{k}+\vec{q})_\uparrow$, $(-\vec{k}+\vec{q})_\downarrow$. La condition de périodicité doit être satisfaite pour chacun des deux électrons de la paire

$$\begin{aligned} (k_x + q)L_x &= 2n\pi \\ (-k_x + q)L_x &= 2n'\pi \end{aligned} \qquad (nn' \text{ entiers}) \tag{I.13}$$

On tire habituellement de ces équations la condition $2qL_x = 2\pi \times$ entier qui montre que $\Delta(\vec{r})$ est une fonction uniforme (Cette propriété d'uniformité est à la base des effets de quantification des flux). En ce qui nous concerne nous notons que dans la jauge choisie $\begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix}$ est *uniforme* d'après (I.13) et (I.11).

De la même façon, on montrerait pour notre ligne de vortex que $\widehat{\varphi} = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$, défini dans la jauge où $\Delta = |\Delta| e^{-i\theta}$, est uniforme.

Par contre $\widehat{\varphi'} = \begin{pmatrix} e^{i\theta/2}u \\ e^{-i\theta/2}v \end{pmatrix}$ change de signe par une rotation de 2π autour de l'axe du vortex. Nous obtenons donc

$$\widehat{\varphi'} = e^{ik_z z}\widehat{\psi}(r)e^{i\mu\theta} \qquad \text{avec} \qquad \mu = \frac{1}{2} \times (\text{entier impair}) \qquad (I.14)$$

Nous posons d'autre part $k = k_F \cos\alpha \qquad 0 < \alpha < \pi$
(Nous nous limitons à la région $|k| < k_F$).
L'équation (I.9) s'écrit alors :

$$\sigma^z \frac{1}{2m}\left[-\frac{d^2\widehat{\psi}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\widehat{\psi}}{dr} + \left(\mu - \frac{1}{2}\sigma_z\right)^2 \frac{\widehat{\psi}}{r^2} - k_F^2 \sin^2\alpha\,\widehat{\psi}\right] + \sigma_x f(r)\widehat{\psi} = E\widehat{\psi}. \quad (I.15)$$

On peut résoudre cette équation complètement dans différents domaines de valeurs de μ et α. Nous allons examiner d'abord, et de façon plus détaillée, le domaine [10] $\frac{1}{2} \leqslant \mu \ll k_F\xi$, $\sin\alpha \gg 1/(k_F\xi)^{2/3}$ qui fournit la contribution principale à la densité d'états de basse énergie. On peut remarquer que comme $\xi \sim v_F/\Delta_\infty$. $k_F\xi \sim \frac{E_F}{\Delta_\infty}$, E_F est l'énergie de Fermi du métal, elle peut varier typiquement entre 10^3 ° K et 10^5 ° K $\quad \Delta_\infty < \Delta_\infty(T=0) = 1{,}75\ T_c$ est toujours inférieur à 30° K environ, donc

$$k_F\xi \gg 1.$$

a) **Région $1/2 < \mu \ll k_F\xi \qquad \sin\alpha \gg 1/(k_F\xi)^{2/3}$.**

Nous choisissons un rayon de coupure r_c tel que

— pour $r < r_c$ le terme $f(r)$ dans (I.15) soit négligeable. Ceci impose $r_c \ll \xi$ (On sait par l'étude du cas $\mu \sim k_F\xi$ que l'abandon de ce terme dans la région intérieure n'entraîne qu'une erreur négligeable sur l'énergie). Dans ce cas $\widehat{\psi} = \begin{pmatrix} \psi^+ \\ \psi^- \end{pmatrix}$ a la forme :

$$\psi_\pm(r) = \Lambda_\pm J_{\mu\mp 1/2}[(k_F \sin\alpha \pm q)r] \qquad (I.16)$$

---

[10] Nous écrirons partout dans ce chapitre $\xi_\Delta(T) = \xi$ pour simplifier les notations.

où $\Lambda_\pm$ sont des constantes arbitraires, J des fonctions de Bessel et $q = \dfrac{E}{v_F \sin \alpha}$. On a supposé que $q \ll k_F \sin \alpha$, soit $\dfrac{E}{E_F} \ll \sin^2 \alpha$. On verra que dans le domaine que nous considérons ici $E \sim \Delta_\infty^2/E_F$, cette inégalité est donc satisfaite

— pour $r > r_c$ nous posons

$$\hat{\psi}(r) = \hat{g}(r) H_m^+(k_F r \sin \alpha) + \text{c. c.} \qquad \text{(I.17)}$$

$$m = \sqrt{\mu^2 + \frac{1}{4}}$$

$H_m^\pm$ sont les fonctions de Hankel, $\hat{g}(r)$ une enveloppe qui varie peu sur une longueur d'onde $\dfrac{1}{k_F \sin \alpha}$ de la fonction de Hankel.

On vérifie *a posteriori* que cette condition de variation lente n'est remplie que dans le domaine $\sin \alpha \gg 1/(k_F \xi)^{2/3}$. $\hat{g}$ satisfait à l'équation

$$-\sigma_z \frac{1}{2m} \frac{d^2 \hat{g}}{dr^2} - \sigma_z \frac{1}{2m} \frac{d\hat{g}}{dr} \left[\frac{2}{H_m} \frac{dH_m}{dr} + \frac{1}{2} \right] + \sigma_x f(r) \hat{g} = \left(E + \frac{\mu}{2mr^2} \right) \hat{g}. \qquad \text{(I.18)}$$

On voit dans le second membre de l'équation (I.18) qu'il s'ajoute à l'énergie un terme $\dfrac{\mu}{2mr^2} = \dfrac{1}{2mr} \dfrac{\mu}{r} = -\vec{v}_s(r) \cdot (\vec{\nabla}_\theta e^{i\mu\theta})$ ($v_s(r)$ est la vitesse superfluide). Ce terme, qui dépend du signe de μ, traduit un effet de Coriolis, c'est-à-dire l'interaction entre la « vitesse d'entraînement » $v_s(r)$ et la « vitesse de rotation » $\dfrac{\mu}{r}$.

Si $k_F r_c \sin \alpha \gg m$, $\dfrac{dH_m}{dr} \dfrac{1}{H_m} \simeq -\dfrac{1}{2r} + ik_F \sin \alpha$. Nous supposons cette condition remplie et nous négligeons $\dfrac{d^2\hat{g}}{dr^2}$ par rapport à $k_F \sin \alpha \dfrac{d\hat{g}}{dr}$.

(I.18) devient

$$-i\sigma_z v_F \sin \alpha \frac{d\hat{g}}{dr} + \sigma_x f(r) \hat{g} = \left(E + \frac{\mu}{2mr^2} \right) \hat{g}. \qquad \text{(I.19)}$$

Si $E \ll \Delta_\infty$ et $r^2 \gg \mu \dfrac{\xi}{k_A}$, le second membre de (I.19) pourra être traité comme une petite perturbation.

Comme $r \geqslant r_c$, il faut pour cela que $\xi \gg r_c \gg \sqrt{\mu \frac{\xi}{k_F}}$.

Ces deux conditions ne sont compatibles que si $\mu \ll k_F \xi$ [11].

Nous commençons alors, en première approximation, par résoudre l'équation (I.19) pour $E = \mu = 0$.

$$-i\sigma_z v_F \sin\alpha \frac{d\hat{g}^{(0)}}{dr} + \sigma_x f(r)\hat{g}^{(0)} = 0 \qquad (I.20)$$

et nous obtenons :

$$\hat{g}^{(0)} = C^{te}\begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} e^{-K(r)}$$

$$K(r) = \frac{1}{v_F \sin\alpha}\int_0^r f(r')dr'. \qquad (I.21)$$

Nous cherchons maintenant la solution à l'ordre suivant

$$\hat{g}^{(1)} = \begin{pmatrix} g_+^{(1)} \\ g_-^{(1)} \end{pmatrix}$$

sous la forme

$$g_+^{(1)} = a_+ e^{-K(r)}$$

$$g_-^{(1)} = -ia_- e^{-K(r)}.$$

Nous nous limitons à un calcul au premier ordre en E et μ en prenant $a_+ + a_- = 2$. Nous trouvons alors :

$$a_+ = 1 + \frac{i\chi}{2} = e^{i\chi/2}$$

$$a_- = 1 - \frac{i\chi}{2} = e^{-i\chi/2} \qquad (I.22)$$

où

$$\chi(r) = -\int_r^\infty \exp\{2K(r) - 2K(r')\}\left(2q + \frac{\mu}{k_F r'^2 \sin\alpha}\right)dr'$$

---

[11] Suivant les valeurs de $\sin\alpha$, la condition $\xi \gg r_c \gg \sqrt{\mu \frac{\xi}{k_F}}$ peut être plus ou moins restrictive que $\xi \gg r_c \frac{\mu}{k_F \sin\alpha}$.

De toute façon la compatibilité des deux inégalités auxquelles doit satisfaire r_c impose toujours qu'on se restreigne aux basses énergies $E \ll \Delta_\infty$.

(Nous avons pris $1 \pm i\frac{\chi}{2} = e^{\pm i\chi/2}$ car ces égalités sont vraies au premier ordre en E et μ).

Finalement, à cet ordre :

$$\widehat{g} = \mathrm{C^{te}} \begin{pmatrix} e^{i\chi/2} \\ -ie^{-i\chi/2} \end{pmatrix} e^{-\mathrm{K}(r)}. \tag{I.23}$$

Nous écrivons maintenant que les deux solutions (I.16) et (I.23) se raccordent à $r = r_c$. Comme $r_c \gg \sqrt{\mu \frac{\xi}{k_F}}$ entraîne $\mu \pm \frac{1}{2} \ll k_F r_c$, nous développons la solution (I.16) d'après :

$$\mathrm{J}_n(z) = \Lambda_n z^{-1/2} \sin\left[z + \frac{n^2}{2z} - \frac{\pi}{2}\left(n - \frac{1}{2}\right)\right]. \tag{zn}$$

Par ailleurs, comme $r_c \ll \xi$

$$\chi(r_c) \simeq -\frac{\mu}{k_F r_c \sin\alpha} + 2qr_c - 2\int_0^\infty dr' e^{-2\mathrm{K}(r')}\left(q - \frac{\mu f(r')}{k_F v_F r' \sin^2\alpha}\right) \tag{I.24}$$

et la condition de raccordement s'écrit finalement :

$$\chi(r_c) = 2qr_c - \frac{\mu}{k_F r_c \sin\alpha}. \tag{I.25}$$

On voit que les termes dépendant de r_c s'éliminent bien de l'équation (I.25) qui fournit ainsi la relation entre E, μ et α

$$\mathrm{E}_{\mu\alpha} = qv_F \sin\alpha = \frac{\mu}{k_F \sin\alpha} \frac{\int_0^\infty \frac{f(r)}{r} e^{-2\mathrm{K}(r)} dr}{\int_0^\infty e^{-2\mathrm{K}(r)} dr} \tag{I.26}$$

ou

$$\mathrm{E}_{\mu\alpha} = \frac{\mu\Delta'}{k_F \sin\alpha} g(\alpha) \qquad \left(\Delta' = \left(\frac{df}{dr}\right)_{r=0}\right)$$

avec

$$g(\alpha) = \frac{\int_0^\infty \frac{\delta(\rho)}{\rho} e^{-2\mathrm{K}(\rho)} d\rho}{\int_0^\infty e^{-2\mathrm{K}(\rho)} d\rho} \qquad \left(\delta(\rho) = \frac{f(\rho)}{\Delta_\infty}\,; \quad \rho = \frac{\Delta' r}{\Delta_\infty}\right)$$

$g(\alpha)$ est une fonction sans dimensions qui dépend de la forme exacte du module $f(r)$ du paramètre d'ordre, mais est de toute façon toujours de

l'ordre de 1. Nous représentons figure 4 *bis* la fonction $g(\alpha)$ calculée à partir du paramètre d'ordre solution des équations de Landau-Ginzburg [6] (donc valable près de T_c) et dans ce cas $\Delta' = \left(\frac{df}{dr}\right)_{r=0} \simeq \frac{\Delta_\infty}{\xi}$, les énergies données par (II.26) sont donc de l'ordre de $\frac{\mu\Delta_\infty}{k_F\xi \sin\alpha}$.

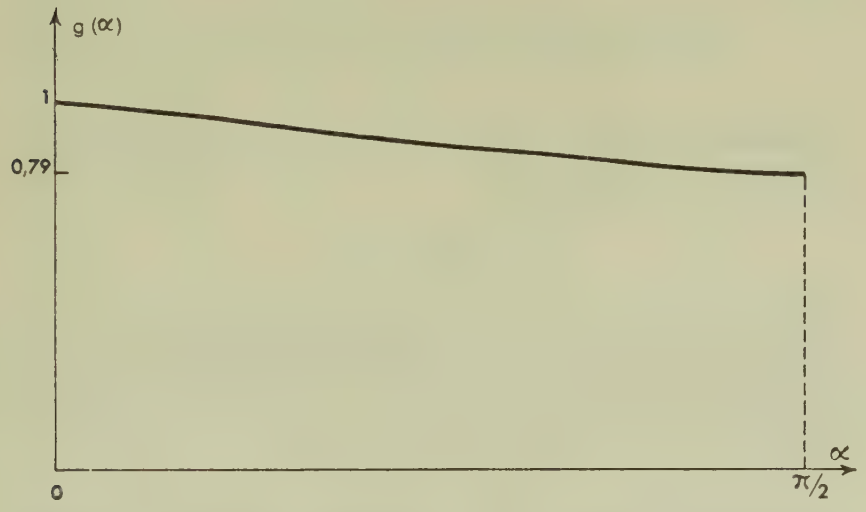

FIG. 4 *bis*. — Fonction $g(\alpha)$ calculée à partir du paramètre d'ordre solution des équations de Landau-Ginzburg.

Les conditions de validité de ce résultat s'écrivent toutes les deux $E \ll \Delta_\infty$. Nous ne décrivons donc ici que des excitations de basse énergie. Enfin la condition $\mu \geqslant 1/2$ entraîne

$$E \geqslant E_{min} \simeq \frac{\Delta_\infty^2}{2E_F} \ll \Delta_\infty.$$

Les équations (I.19) montrent que ces excitations ont dans le plan perpendiculaire au champ magnétique une portée $r \sim \xi$.

Pour ces états nous pouvons maintenant écrire explicitement les fonctions Ψ_+ et Ψ_- dans la région $r > r_c$

$$\begin{aligned}
\psi^+_{\mu\alpha}(r) &= 2C_m(r)e^{-K(r)} \cos\left[k_F r \sin\alpha + \frac{m^2}{2k_F r \sin\alpha} - \frac{\pi\mu}{2} + \frac{\chi(r)}{2}\right] \\
\psi^-_{\mu\alpha}(r) &= 2C_m(r)e^{-K(r)} \sin\left[k_F r \sin\alpha + \frac{m^2}{2k_F r \sin\alpha} - \frac{\pi\mu}{2} - \frac{\chi(r)}{2}\right]
\end{aligned} \qquad (I.27)$$

$$C_m(r) = \left(\frac{2}{\pi\sqrt{k_F^2 r^2 \sin^2\alpha - m^2}}\right)^{1/2}.$$

Enfin la densité d'états $N_l(E)$ associée à ces niveaux (que nous appellerons « liés ») est donnée (pour une seule direction de spin et une seule ligne) par :

$$N_l(E) = \frac{k_F^2}{2\pi\Delta'}\int_0^\pi d\alpha \frac{\sin^2\alpha}{g(\alpha)} \qquad \left(\frac{\Delta_\infty^2}{2E_F} \leqslant E \ll \Delta_\infty\right). \tag{I.28}$$

L'intégrale en $d\alpha$ est de l'ordre de $\frac{\pi}{2}$. Avec le $g(\alpha)$ calculé à partir des équations de Landau-Ginzburg

$$\int_0^\pi d\alpha \frac{\sin^2\alpha}{g(\alpha)} = 1{,}92.$$

Donc $N_l(E) \simeq N(0)\xi^2$ pour une seule ligne, c'est-à-dire que, pour ces états de basse énergie (et de faible extension spatiale), chaque ligne est équivalente à un cylindre de métal normal de rayon $\sim \xi$. Pour un ensemble de lignes correspondant à une induction macroscopique B

$$N_l(E) \sim N(0)\frac{B}{H_{c2}}. \tag{I.29}$$

b) **Autres domaines de valeurs de μ et α.**

On peut aussi résoudre de façon approchée les équations de Bogoliubov (I.2) dans d'autres domaines de valeurs de μ et α. Les approximations utilisées et les calculs sont décrits dans l'Appendice D. Comme nous allons voir que seul le domaine que nous venons d'étudier (paragraphe (*a*)) contient des états de très basse énergie, nous nous bornerons ici à citer les résultats relatifs aux autres régions.

— $\mu \sim k_F\xi$, $|k| < k_F$.

On trouve pour le spectre une infinité de branches (ceci correspond au degré de liberté représenté d'habitude par le nombre quantique radial). Pour la branche la plus basse en énergie on trouve (fig. 5 et 6).

$$E = \frac{\mu}{k_F\xi \sin\alpha}(v_F\Delta')^{1/2} \simeq \frac{\mu\Delta'}{k_F \sin\alpha}. \tag{I.30}$$

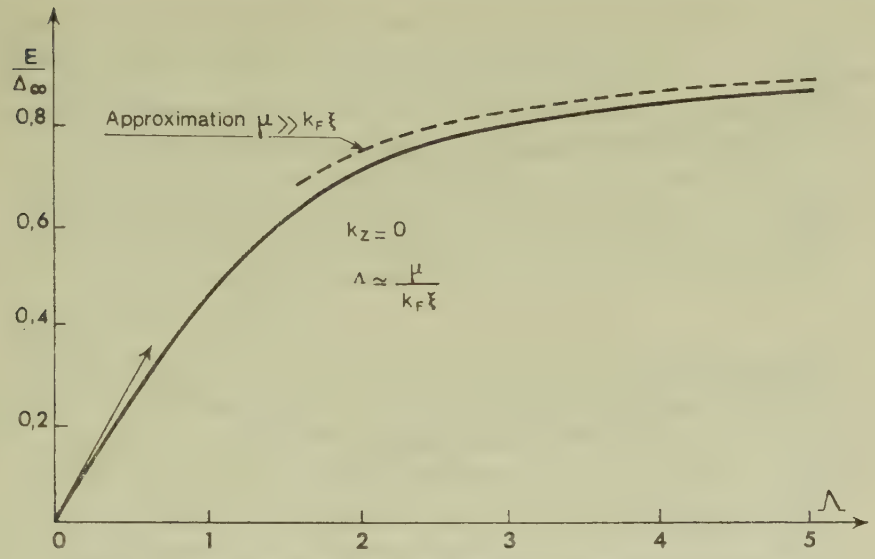

FIG. 5. — Spectre des états localisés pour $k = 0$ (branche la plus basse).

Comme $\mu \sim k_F\xi$, et $\Delta' \sim \frac{\Delta_\infty}{\xi}$, les énergies ainsi obtenues sont au moins de l'ordre de Δ_∞.

D'autre part pour $\mu \sim k_F\xi$ ce spectre est très peu différent de celui du domaine $\mu \ll k_F\xi$ (la seule différence réside dans le facteur $g(\alpha)$ qui est comme nous l'avons vu de l'ordre de 1).

Les branches d'ordre plus élevé ($\nu \geqslant 1$) décrivent toutes des états d'énergie beaucoup plus élevée que les états (*a*) (fig. 6). De plus la densité d'états qui leur correspond

$$N_l(E) \propto \left(\frac{E}{\Delta_\infty}\right)^6 \frac{N(0)}{k_F\xi} \frac{B}{H_{c2}}$$

est négligeable, aux basses énergies ($E \ll \Delta_\infty$) par rapport à la densité d'états $N_l(E)$ donnée par (I.29)

— $\mu \gg k_F\xi \sin\alpha > \dfrac{1}{(k_F)^{2/3}}$.

On trouve en utilisant une méthode semi-classique que la plus basse branche du spectre correspond à

$$E = \Delta_\infty\left(1 - \frac{k_F\xi \sin^2\alpha}{2\mu}\right) \qquad (I.31)$$

et se raccorde bien à la partie $\mu \leqslant k_F\xi$ du spectre (fig. 5).

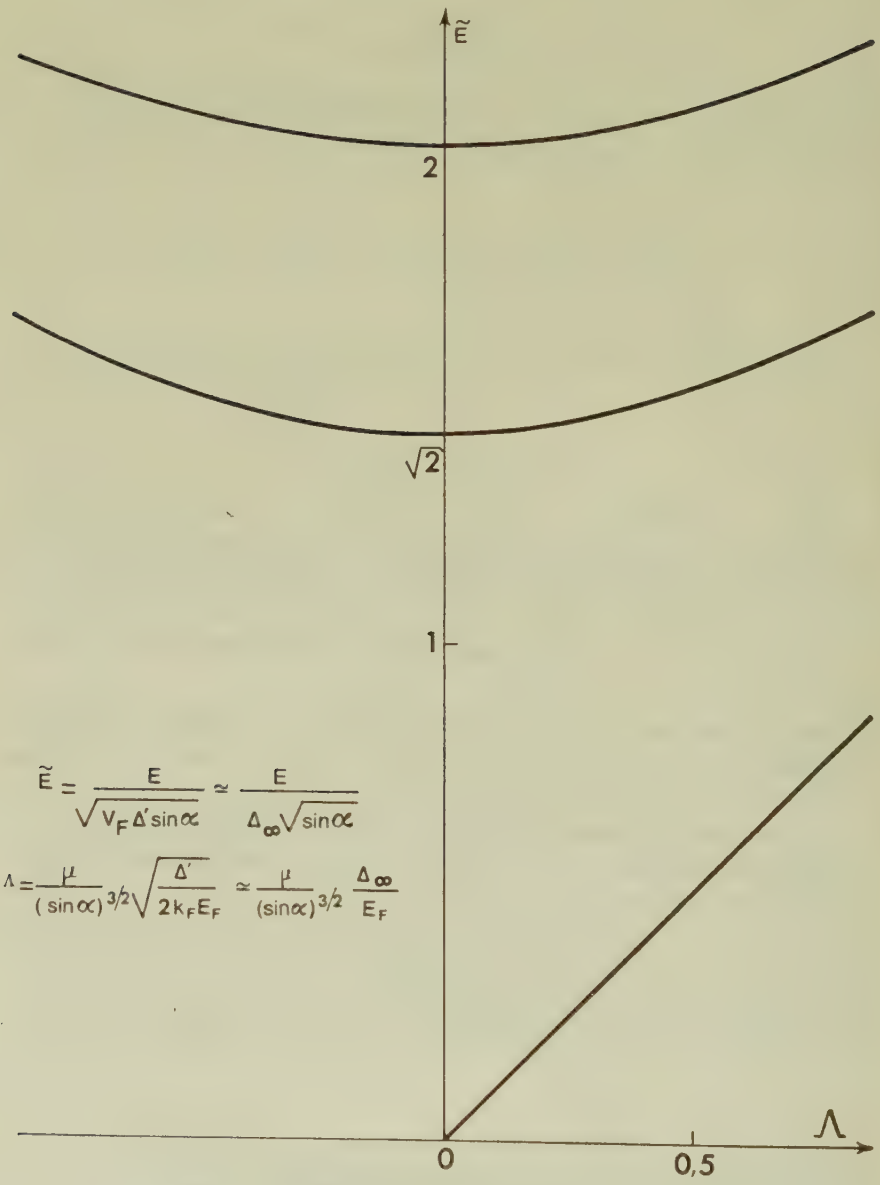

FIG. 6. — Spectre des états localisés pour $k \neq 0$.

Aucune de ces régions ne contient donc d'états de très basse énergie. En conclusion les états de basse énergie correspondent à la région $1/2 \leqslant \mu \ll k_F \xi$ et $\sin \alpha \gg 1/(k_F \xi)^{2/3}$. Ils sont localisés dans le cœur d'une

ligne. Il leur correspond une densité d'états de l'ordre de $N(0)\xi^2$ par ligne de vortex dans le domaine d'énergie $\Delta_\infty^2/2E_F < E \ll \Delta_\infty$.

Leur énergie est une fonction linéaire du nombre de rotation μ, elle est donc négative pour $\mu < 0$. On vérifie facilement sur les équations de départ (I.2) que les solutions à énergie négative correspondant à $\mu < 0$ sont bien les solutions non physiques du système de Bogoliubov. Il n'existe donc pas d'états de basse énergie pour $\mu < 0$. Cette dissymétrie entre les deux sens de polarisation circulaire autour de la ligne de vortex peut se comprendre intuitivement :

le superfluide a une circulation de signe bien défini autour de la ligne (fixé par le sens du champ magnétique). Il faut fournir moins d'énergie à une excitation pour la faire tourner dans le sens opposé à celui de la vitesse superfluide v_s que dans le même sens comme le montre le terme d'interaction $-\vec{v_s}\cdot(\vec{\nabla}_\theta e^{i\mu\theta})$. Cette propriété est apparente aussi pour les excitations d'énergie plus élevée décrites par Cyrot [*18*].

Enfin le seuil d'énergie pour ces excitations est de l'ordre de $\dfrac{\Delta_\infty^2}{2E_F}$. Il faut noter que cette nouvelle bande interdite est en général extrêmement étroite (cette très faible largeur est crucialement liée à la présence, autour de la ligne de vortex, d'un courant superfluide).

Elle est d'autant plus large que le supraconducteur a un paramètre de Landau-Ginzburg κ plus grand. Dans Nb_3Sn pour lequel κ est très grand ($\kappa \simeq 34$) la masse effective des électrons est de l'ordre de $m^* = 100$ m, et $E_F \sim 10^3$ ° K, $\Delta_\infty(T = 0) \sim 30$° K

$$\frac{\Delta_\infty^2}{2E_F} \sim 0{,}45^\circ \text{ K} \qquad \text{à} \qquad T = 0.$$

Il faudrait donc opérer à des températures nettement inférieures à 1° K pour pouvoir vérifier l'existence de cette très petite bande interdite dans le spectre d'énergie.

Plus généralement, seules les propriétés de basse température ($T \ll \Delta_\infty$) peuvent être affectées par la présence des états de basse énergie (si $T > \Delta_\infty$ les états d'énergie comparable ou supérieure à Δ_∞, qui sont étendus dans tout le métal, masquent l'effet des états localisés). Or nous ne connaissons la forme de $\Delta(r)$ autour d'une ligne de vortex que dans le domaine de validité des équations de Landau-Ginzburg ($T \sim T_c \gg \Delta_\infty$). Pour étendre

nos résultats à basse température il faut essentiellement supposer que le module $f(r)$ de $\Delta(r)$ conserve les deux propriétés suivantes :

1) $f(r = 0) = 0$;

2) pour $r \ll \xi_\Delta(T)$, $f(r) = Cr$, C étant une quantité finie et non nulle.

Si $f(r = 0) \neq 0$ la largeur de la bande interdite dans le spectre est certainement changée, et sans doute augmentée. Ceci ne peut être vérifié que par des mesures de chaleur spécifique.

Si $\left(\frac{df}{dr}\right)_{r=0} = 0$ il existe certainement encore des états liés de très basse énergie, mais le spectre et les fonctions d'onde deviennent très différents. Il doit être très difficile de décider de la valeur de la pente à l'origine de $f(r)$, à partir de mesures de chaleur spécifique, car on s'attend qualitativement à ce que la densité d'états de basse énergie par ligne reste toujours de l'ordre de $N(0)\xi^2$. Il faudrait donc se fonder sur des propriétés comme la relaxation nucléaire qui dépend beaucoup plus crucialement de la forme des fonctions d'onde. Malheureusement nous ne pouvons calculer ce type de propriétés que de façon très approchée. Aussi il semble improbable qu'une comparaison avec les expériences puisse permettre de tirer une conclusion précise sur la valeur de la pente à l'origine de $f(r)$.

Dans les calculs qui suivent nous supposerons que $\lim_{r \ll \xi(T)} f(r) = Cr$ à toute température (comme dans le domaine Landau-Ginzburg). Il faut noter, en faveur de cette hypothèse, qu'elle n'est jamais incompatible avec la condition de self-consistence

$$\underset{\sim}{\Delta}(\underset{\sim}{r}) = V \sum_n u_n(\underset{\sim}{r}) v_n(\underset{\sim}{r})[1 - 2f(E_n)] \qquad (I.32)$$

à laquelle doit obéir le paramètre d'ordre (f est la fonction de Fermi). En effet si $f(r \ll \xi) \simeq Cr$, quand $r \ll \xi f(r)$ est négligeable dans (I.14), u et v sont toujours données par (I.16), donc $u_E \propto r^{\left|\mu - \frac{1}{2}\right|}$ et $v_\mu \propto r^{\left|\mu + \frac{1}{2}\right|}$, 2μ étant un entier impair quelconque. On vérifie aisément que (I.32) donne alors

$$f(r) = C(T)r + D(T)r^3 + \ldots$$

ce qui cohérent avec l'hypothèse $f(r) \sim Cr$.

Avec cette hypothèse nous allons d'abord examiner les propriétés liées directement à la densité d'états de basse énergie qui ont été étudiées expérimentalement. Il faut insister sur le fait que nos résultats ne concernent qu'un supraconducteur *pur* et ayant un paramètre κ *élevé*. Or les expériences

qui ont été faites jusqu'à présent sur des supraconducteurs dans la phase de Schubnikov concernent uniquement :

— des supraconducteurs purs de petit κ, en particulier le niobium ($\kappa \simeq 1$),

— des composés supraconducteurs de grand κ (V_3Ga, Nb_3Sn) mais avec de nombreux défauts de réseau et souvent non stœchiométriques,

— des alliages sales (VTa, PbTl, InBi).

A priori nos résultats ne permettent donc pas d'interpréter ces expériences, en particulier rien ne permet d'affirmer que la petite bande interdite de l'ordre de $\Delta_\infty^2/2E_F$ existe encore dans un supraconducteur sale. Cependant il est vraisemblable que dans ces deux cas ($\kappa \simeq 1$ ou spécimens impurs) il existe encore des états d'énergie très inférieure à Δ_∞, correspondant à une densité d'états de l'ordre de $N(0)\xi^2$ par ligne de vortex. Avec cette hypothèse on peut examiner trois classes de résultats expérimentaux.

1) **Chaleur spécifique de basse température.** — Dans le domaine $\Delta_\infty^2/2E_F < E \ll \Delta_\infty$ pour un métal pur de κ élevé (et qualitativement pour $E \ll \Delta_\infty$ dans le cas d'un alliage ou d'un métal de κ petit) une ligne de vortex est équivalente à un cylindre de métal normal ayant un rayon de l'ordre de ξ. Donc à basse température ($T \ll \Delta_\infty$) on s'attend à ce que la chaleur spécifique électronique, mesurée à *induction constante* [12] contienne, en plus de la contribution exponentiellement petite habituelle [*1*] des états d'énergie $E \geqslant \Delta_\infty$, un terme linéaire en température. D'après (II.29), cette contribution ΔC_v est de la forme

$$\Delta C_v = \gamma \frac{B}{H_{c2}} T\left(1 - \frac{T}{2H_{c2}} \frac{dH_{c2}}{dT}\right) \qquad \text{(I.33)}$$

γT est la chaleur spécifique électronique du métal normal. En particulier, en extrapolant à $T = 0$ (ce qui est la façon la plus claire de tester sur les résultats expérimentaux la présence du terme linéaire)

$$\lim_{T \to 0} \frac{C_v}{T} = \gamma \frac{B}{H_{c2}(0)}. \qquad \text{(I.34)}$$

---

[12] Comme l'a fait remarquer Goodman [*21*], si on opère à champ magnétique constant et non à induction constante, la chaleur spécifique contient un terme supplémentaire dû à ce que l'aimantation correspondant à un champ donné dépend de la température.

Les mesures de chaleur spécifique ont été faites sur deux corps :

a) Hake et Brammer [*22*] ont étudié l'alliage V + 5 % Ta, pour lequel $H_{c2}(T = 0) \simeq 10$ kG. Les mesures ont été faites avec des champs inférieurs à 4 kG, et des températures réduites $\frac{T}{T(H)}$ supérieures à 0,35. Comme ces températures réduites ne sont pas très basses il est difficile de séparer dans les résultats la contribution des états localisés de celle des états d'énergie $E \geqslant \Delta_\infty$. Cependant Rosenblum et Cardona ont montré [*23*] que les résultats sont bien représentés par une formule de la forme

$$C_v(H, T) = a'(H)\gamma T_c(H) \exp\left[-\frac{b'(H)T_c(H)}{T}\right]\left(1 - \frac{H}{H_{c2}}\right) + \gamma T \frac{H}{H_{c2}}\left(1 - \frac{T}{2H_{c2}}\frac{dH_{c2}}{dT}\right). \quad (I.35)$$

L'équation empirique (I.35) sépare la contribution des « électrons supraconducteurs » c'est-à-dire des états d'énergie $E \geqslant \Delta_\infty$ (premier terme) et celle des « électrons normaux », c'est-à-dire des états localisés (deuxième terme). La contribution des états localisés est la même que celle prévue par (I.28) où on remplacerait B par H. Il faut remarquer que cette substitution n'entraîne qu'une très petite erreur pour un spécimen à κ élevé (ici $\kappa \sim 7$). En effet, plus κ est grand, plus l'aimantation diminue, dès que H est un peu supérieur à H_{c1}, elle est de l'ordre de $\frac{H - H_{c2}}{4\pi(2\kappa^2 - 1)}$. Par exemple, pour $\kappa = 7$, on peut la négliger dès que $H \gg \frac{H_{c2}}{50}$, ce qui est compatible avec la condition de validité de nos résultats ($H \ll H_{c2}$).

Pour la même raison on peut pour ces valeurs de H négliger en première approximation la différence entre la chaleur spécifique à induction constante et celle à champ constant.

b) Morin *et al.* [*24*] ont étudié l'alliage V_3Ga ($\kappa \simeq 30$). Leur spécimen contient des défauts (dislocations, joints de grains...) qui peuvent peut-être ancrer les lignes de vortex. Mais cet effet d'ancrage a certainement peu d'influence sur la chaleur spécifique. Les valeurs de $C_v/T = \gamma'$ extrapolées à $T = 0$ pour différentes valeurs du champ sont les suivantes :

H_{kG}	0	18	40	70
$\gamma'.10^4$ cal/mole $^\circ K^2$	0	9	18	32

($\gamma = 244.10^{-4}$ cal/mole $^\circ K^2$)

$H_{c2}(0)$ est très élevé et ne peut pas être mesuré directement. Les mesures de $T_c(H)$ montrent qu'il est compris entre 600 et 300 kG ([13]). Si nous supposons encore, puisque κ est très grand, que $B \simeq H$, on doit trouver que $\frac{\gamma'}{H}$ est indépendant du champ. On trouve pour $\frac{\gamma'}{H}$ les trois valeurs

$$0{,}5 \qquad 0{,}45 \qquad \text{et} \qquad 0{,}46$$

ce qui confirme bien les prédictions théoriques. De plus, de (I.34) on peut tirer une estimation de $H_{c2}(0)$ ([13])

$$H_{c2}(0) \simeq 490 \text{ kG}$$

qui est bien comprise dans les limites fournies par les résultats expérimentaux.

2) **Impédance de surface.** — Elle a été mesurée par Rosenblum, Cardona et Fischer [*25*] [*26*] dans des alliages sales (PbTl, InBi, PbIn) et dans Nb, Nb_3Sn et V_3Si, pour les trois géométries possibles :

a) H perpendiculaire à la surface,

b) H parallèle à la surface et au courant micro-onde,

c) H parallèle à la surface et perpendiculaire au courant micro-onde. Dans le cas (*a*) à cause des effets de désaimantation le champ pénètre très

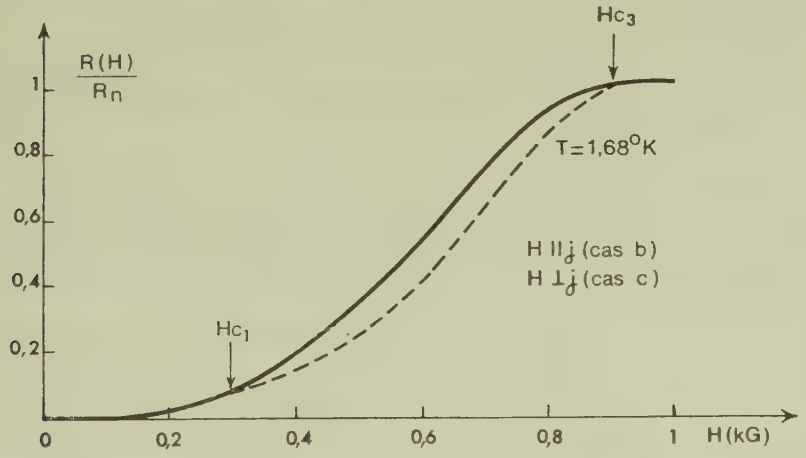

FIG. 7. — Résistance de surface d'un alliage In + 2 % Bi (d'après CARDONA *et al.* [*26*]). Le champ statique H et le courant micro-onde *j* sont parallèles à la surface du spécimen.

([13]) Il s'agit ici d'une estimation de $H_{c2}(0)$ qui ne tient pas compte de l'effet paramagnétique.

rapidement et l'absorption est forte. Des résultats typiques qu'ils ont obtenus sur InBi sont représentés figure 7 pour les cas (*b*) et (*c*). La résistance de surface croît entre H_{c1} et H_{c2}, elle est plus faible dans le cas (*b*). Cette anisotropie entre les deux géométries montre que les lignes de vortex contribuent à l'impédance de surface. Il serait très difficile d'en faire un calcul microscopique. Les résultats ont été interprétés qualitativement par Fischer [*27*] et Cardona et Rosenblum [*23*] grâce au modèle suivant :

— le cœur des lignes de vortex se comporte essentiellement comme un cylindre de métal normal de rayon ξ,

— on peut représenter le supraconducteur, dans les géométries (*b*) et (*c*), comme un milieu ayant une conductivité périodique dans la direction perpendiculaire au champ magnétique (Fischer [*27*]).

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 \sin (x/d).$$

Ce modèle, bien que très simplifié, rend raisonnablement bien compte des résultats expérimentaux, en particulier de l'anisotropie. De plus les expériences suggèrent très fortement la présence dans le supraconducteur d'excitations d'énergie très inférieure à Δ_∞ :

— R(H) à basse température n'a pas le même comportement que pour un supraconducteur en champ nul,

— s'il y avait dans le spectre une bande interdite de l'ordre de Δ_∞, R(H) devrait être beaucoup plus faible que ce qu'on observe.

Les mesures d'impédance de surface, bien qu'elles soient très difficiles à interpréter en détail, suggèrent donc elles aussi la présence d'états localisés de très basse énergie.

3) **Résistance due à l'écoulement du flux.** — Quand on fait passer dans un supraconducteur de seconde espèce un courant continu $\vec{J}$, les lignes de vortex sont soumises à la force de Lorentz et se déplacent sous l'action de cette force.

Dans un spécimen réel il existe toujours des défauts qui ancrent plus ou moins les lignes de vortex, il faut donc dépasser un courant seuil qui définit « l'état critique » de Bean [*28*] [*29*] pour que les lignes se déplacent. Dans un supraconducteur sale le mouvement des lignes est dissipatif : un champ électrique est induit par ce mouvement, et on peut mesurer une résistance ρ_f due à l'écoulement du flux. En particulier, à basse température ($T \ll T_c$), pour des alliages sales les résultats expérimentaux sont bien représentés par la loi

$$\rho_f = \rho_n \cdot H/H_{c2}.$$

Kim, Hempstead et Strnad [*30*] ont étudié les divers processus dissipatifs (courants de Foucault, variations dans le temps du paramètre d'ordre en un point dues au passage des lignes de vortex, ...) dans un modèle où le cœur d'une ligne est représenté comme un cylindre de métal normal. Ce modèle rend très bien compte des résultats expérimentaux.

Il semble donc que toutes ces propriétés des supraconducteurs de seconde espèce soient bien décrites par le modèle d'une ligne de vortex dont le cœur est équivalent à un cylindre de métal normal, ce qui implique l'existence d'états localisés de très basse énergie. Les mesures de chaleur spécifique sont évidemment celles qui fournissent la vérification la plus sûre de nos résultats. Dans le cas des propriétés d'absorption ou de transport le modèle de cœur normal n'est certainement qu'une description très qualitative d'une ligne de vortex.

Nous allons maintenant examiner plus en détail les conséquences qu'entraîne l'apparition des états liés de basse énergie sur l'atténuation des ultrasons et la relaxation des spins nucléaires dans un supraconducteur contenant une faible densité de lignes de vortex.

I.3 Relaxation des spins nucléaires.

Nous calculons le temps de relaxation des spins nucléaires à basse température seulement ($T \ll T_c$), de façon à ce que l'effet dominant vienne des excitations de basse énergie (Les états d'énergie $E \gtrsim \Delta_\infty$ sont alors peu peuplés). Nous évaluons le temps de relaxation spin-réseau T_1 de la façon suivante [*31*] :

— Nous calculons le temps de relaxation en chaque point $T_1(r)$, dû à l'interaction de contact avec les excitations de type fermion.

— Nous résolvons l'équation de diffusion de l'aimantation nucléaire dans chaque maille du réseau de lignes par une méthode du type Wigner-Seitz.

a) Calcul de $\frac{1}{T_1(r)}$.

L'hamiltonien d'interaction entre un spin nucléaire $\vec{I}$ au site $\vec{R}$ et les fermions s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \Gamma \vec{I} \sum_{\sigma\sigma'} \int \psi_\sigma^+(\underset{\sim}{r})(\sigma \mid \vec{S} \mid \sigma')\delta(\vec{r} - \vec{R})\psi_{\sigma'}(\underset{\sim}{r})d^3r \qquad (I.36)$$

σ et σ' sont des indices de spin, $\Psi^+(\underset{\sim}{r})$ et $\Psi(\underset{\sim}{r})$ les opérateurs de création et d'annihilation d'une particule au point $\underset{\sim}{r}$.

Les excitations de paires sont négligeables car la distance en énergie entre deux niveaux nucléaires est très petite devant le seuil $\frac{\Delta_\infty^2}{2E_F}$. En ne gardant donc dans (I.36) que les termes de diffusion d'un fermion, on obtient [*32*]

$$\frac{1}{T_1(\underset{\sim}{R})} = L(\underset{\sim}{R}) \frac{\text{tr } \mathcal{H}_z^2 + 2 \text{ tr } \mathcal{H}_{dd}^2}{\text{tr } \mathcal{H}_z^2 + \text{tr } \mathcal{H}_{dd}^2} \tag{I.37}$$

$$L(\underset{\sim}{R}) = \frac{2\pi}{\hbar} \Gamma^2 \sum_{nn'} f(E')[1 - f(E)] \left| u_n^*(\underset{\sim}{R}) u_{n'}(\underset{\sim}{R}) + v_n^*(\underset{\sim}{R}) v_{n'}(\underset{\sim}{R}) \right|^2 \delta(E - E' + \omega)$$

$\omega \sim 10^{-4}$ ° K est la distance entre deux niveaux nucléaires.

$\mathcal{H}_z$ et $\mathcal{H}_{dd}$ sont les hamiltoniens Zeeman et dipôle-dipôle pour les spins nucléaires, $f(E)$ la fonction de Fermi.

Quand $H > H_{c1}$ les champs au voisinage de la ligne sont au minimum de l'ordre de $2\,H_{c1}$ [*6*], donc en général très supérieurs au champ dipolaire qui intervient dans $\mathcal{H}_{dd}$ et nous pouvons écrire simplement.

$$\frac{1}{T_1(\underset{\sim}{R})} = L(\underset{\sim}{R}).$$

Puisque $\omega \ll \Delta_\infty$, l'interaction avec les spins nucléaires n'induit pratiquement pas de transition entre états de basse énergie et états d'énergie $E \geqslant \Delta_\infty$.

Ceci nous permet de calculer séparément les contributions des deux sortes d'états. D'autre part les états d'énergie au moins comparable à Δ_∞ étudiés par Cyrot [*18*] (que nous appellerons états localement uniformes) ont une faible amplitude dans la région du cœur d'une ligne, alors que les états de basse énergie sont localisés dans cette région.

Nous négligeons donc dans le domaine $r \leqslant \xi$ le temps de relaxation dû aux états localement uniformes (ce qui nous permet de traiter ces états dans l'approximation locale de Cyrot).

α) Effets des états localisés.

Soit $\frac{1}{T_1(\underset{\sim}{R})}$ le terme dû à ces états.

D'après (I.27) les parties radiales des fonctions $u_{\alpha\mu}$ et $v_{\alpha\mu}$ relatives à ces états s'écrivent, pour $r > r_0$

$$\psi^+_{\alpha\mu}(r) = \frac{1}{\sqrt{A_{\mu\alpha}}} 2C_m(r) \cdot e^{-K(r)} \cos\left[k_F r \sin\alpha + \frac{m^2}{2k_F r \sin\alpha} - \frac{\pi\mu}{2} + \frac{\chi(r)}{2}\right]$$

$$\psi^{-}_{\alpha\mu}(r) = \frac{1}{\sqrt{A_{\mu\alpha}}} 2C_m(r) \cdot e^{-K(r)} \sin\left[k_F r \sin\alpha + \frac{m^2}{2k_F r \sin\alpha} - \frac{\pi\mu}{2} - \frac{\chi(r)}{2}\right]$$

$$C_m(r) = \left(\frac{1}{\pi\sqrt{k_F^2 r^2 \sin^2\alpha - m^2}}\right)^{1/2}.$$

Etant donné la forme (I.37) de $\frac{1}{T_1(R)}$ nous devons les étudier en fonction de la variable $\sin\alpha$.

Elles sont le produit de fonctions oscillant avec une longueur d'onde $\frac{1}{k_F r}$ (car $\chi(r)$ et $\frac{m^2}{2k_F r \sin\alpha}$ varient beaucoup plus lentement que $k_F r \sin\alpha$) par une enveloppe lentement variable dont la portée est celle de $e^{-K(r)}$, soit $\sin\alpha \sim \frac{r^2}{\xi^2}$.

La longueur d'onde des oscillations est très inférieure à cette portée quand $r \gg r_l$ avec $r_l = (\xi^2/k_F)^{1/3} \ll \xi$.

Nous remplaçons donc dans les intégrales les parties oscillantes par leurs valeurs moyennes sur une période (l'erreur dans la région $r > r_l$ est d'ordre $\frac{1}{k_F \xi} \ll 1$).

Nous étendons formellement l'expression de $\frac{1}{T_1(R)}$ ainsi obtenue à la région $r < r_l$ et $r < r_c$ (où les expressions (I.27) ne sont pas valables). En effet r_l et r_c sont très inférieurs à ξ, et un traitement plus exact dans cette petite région centrale ne donnerait dans le résultat que de très petites corrections.

Nous prenons $C_m^2(r) \simeq \frac{2}{\pi k_F r \sin\alpha}$

car

$$m^2 \ll k_F^2 r^2 \sin^2\alpha \quad \text{quand} \quad r \gg \frac{m}{k_F \sin\alpha} \sim \frac{E}{\Delta_\infty}\xi \ll \xi.$$

Enfin dans l'expression du spectre de basse énergie $E = \frac{\mu\Delta'}{k_F \sin\alpha} g(\alpha)$ nous faisons $g(\alpha) = 1$, et nous utilisons partout ailleurs pour $f(r)$ une forme analytique simple

$$f(r) = \Delta_\infty \operatorname{th}\left(\frac{\Delta' r}{\Delta_\infty}\right) \quad \left(\frac{\Delta'}{\Delta_\infty} \simeq \frac{1}{\xi}\right).$$

Cette forme assure pour $f(r)$ un bon comportement pour $r \to 0$ et $r \to \infty$ (La forme détaillée de $f(r)$ n'intervient dans les résultats que par des coefficients numériques peu importants).

Toutes ces approximations permettent de calculer la constante de normalisation $A_{\mu\alpha}$ relative à un niveau $E_{\mu\alpha}$

$$A_{\mu\alpha} = \frac{k_F \Delta'}{L\Delta_\infty} \frac{\sin\alpha}{8\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{\gamma}{\sin\alpha} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\gamma}{\sin\alpha}\right)}. \qquad (I.38)$$

L est la dimension du spécimen dans la direction du champ magnétique, Γ la fonction d'Euler, γ une constante $\simeq 1$ ($\gamma = 0{,}577$).

Avec les mêmes approximations on obtient :

$$\left(\frac{1}{T_1(\underset{\sim}{R})}\right)_l = \frac{\Gamma^2 k_F^4}{\pi^4 \Delta_\infty^2} \frac{1}{R^2} I^2(R) \int dE dE' f(E')[1 - f(E)]\delta(E - E' + \omega) \qquad (I.39)$$

$$I(R) = \int_0^{\pi/2} \sin^2\alpha \frac{\Gamma\left(\frac{\gamma}{\sin\alpha} + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\gamma}{\sin\alpha}\right)} \frac{1}{\left[\mathrm{ch}^2\left(\frac{r\Delta'}{\Delta_\infty}\right)\right]^{\gamma/\sin\alpha}} d\alpha.$$

Nous permettons à sin α de prendre des valeurs très petites car ces faibles valeurs n'introduisent qu'une erreur d'ordre $\frac{1}{k_F \xi}$.

Nous pouvons obtenir le comportement de I(R) aux courtes ($r \ll \xi$) et aux longues ($r \gg \xi$) distances.

$$r \ll \xi \qquad I(R) \simeq 0{,}7$$

$$r \gg \xi \qquad I(R) \simeq \frac{\Gamma\left(\gamma + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma(\gamma)} \sqrt{\frac{\pi\Delta_\infty}{2\gamma\Delta' R}} \left[\mathrm{ch}\frac{R\Delta'}{\Delta_\infty}\right]^{-2\gamma} \qquad (I.40)$$

$\left(\frac{1}{T_1(R)}\right)_l$ a donc une portée de l'ordre de ξ, au-delà de laquelle il décroît à peu près comme $\frac{1}{T_{1n}} \frac{\xi_0^3}{R^3} e^{-2R/\xi}$ où T_{1n} est le temps de relaxation dans la phase normale.

Enfin $\omega \sim 10^{-4}$ ° K est très inférieur à toutes les énergies en cause, nous faisons $\omega = 0$ puisque la densité d'états est régulière.

Si $T \gg \frac{\Delta_\infty^2}{2E_F}$.

$$F(T) = \int dE dE' f(E')[1 - f(E)]\delta(E - E' + \omega) \simeq \frac{T}{2}.$$

Si $T < \frac{\Delta_\infty^2}{2E_F}$ cette intégrale devient exponentiellement petite.

On obtient finalement

$$\left[\frac{1}{T_1(R)}\right]_l \simeq \frac{\xi^2}{R^2}\frac{1}{T_{1n}} I^2(R)\frac{2F(T)}{T}. \qquad (I.41)$$

Si $T \gg \frac{\Delta_\infty^2}{2E_F}$, T_{1l} obéit en chaque point à une loi de Korringa, comme on l'attend à partir de la forme de la densité d'états et la moyenne sur tout l'espace de $\frac{1}{T_1(\underset{\sim}{R})}$ est

$$\overline{\frac{1}{T_1(\underset{\sim}{R})}} = \frac{1}{V}\int \frac{1}{T_1(\underset{\sim}{R})} d^3R \simeq \frac{B}{H_{c2}}\frac{1}{T_{1n}}.$$

β) Effets des états localement uniformes.

Nous supposons pour calculer le terme $\left[\frac{1}{T_1(R)}\right]_u$ que

$$\omega \ll T \ll p_F v_s(\underset{\sim}{R}) < \Delta_\infty$$

où v_s est la vitesse superfluide en un point $\underset{\sim}{R}$.

La première inégalité est en pratique toujours satisfaite.

$p_F v_s(R) < \Delta_\infty$ est la condition de validité de la description en états localement uniformes.

Dans la région $\xi < r < \xi\frac{T_c}{T}$ où ces inégalités sont satisfaites, on calcule facilement $[1/T_1(R)]_u$ par une méthode analogue à celle de Slichter et Hebel [*32*], pour un supraconducteur homogène dans lequel la vitesse superfluide est uniforme et égale à $v_s(\underset{\sim}{R})$, c'est l'approximation « locale ».

$$\left[\frac{1}{T_1(\underset{\sim}{R})}\right]_u = \pi\Gamma^2[N(0)]^2\left(\frac{v_c}{v_s(\underset{\sim}{R})}\right)^2\frac{T^2}{\Delta}e^{-\frac{\Delta_\infty - p_F v_s(\underset{\sim}{R})}{T}} \qquad \left(\xi < r < \xi\frac{T_c}{T}\right) \quad (I.42)$$

v_c est la vitesse critique dans le matériau ($p_F v_c = \Delta_\infty$)

$$\left[\frac{1}{T_1(R)}\right]_u \simeq \frac{1}{T_{1n}}\left(\frac{v_c}{v_s(\underset{\sim}{R})}\right)^2\frac{2T}{\Delta_\infty}e^{-\frac{\Delta_\infty - p_F v_s(R)}{T}}. \qquad (I.43)$$

La portée de ce terme est celle de l'exponentielle, soit

$$R \sim \xi \frac{T_c}{T_c - T} \ll \xi \frac{T_c}{T}.$$

La condition $p_s v_s \ll T$ restreint la validité de (I.42) à la région de l'espace

$$r \ll \xi \frac{T_c}{T} \qquad \left(\frac{T_c}{T} \gg 1\right).$$

On opérera autant que possible en champ uniforme pour éliminer les effets d'élargissement inhomogène. Il faut donc que la distance d entre les lignes soit inférieure à la profondeur de pénétration λ.

Notre approximation décrit donc tout l'espace (évidemment à l'exclusion des cœurs) si

$$\frac{\lambda}{\xi} < \frac{T_c}{T}.$$

Avec par exemple $T_c \sim 20^\circ$ K, $T \simeq 2^\circ$ K, cette condition limite le paramètre de Landau-Ginzburg à $\alpha < 10$.

De toute façon nous verrons qu'il n'est pas très important d'avoir une forme analytique exacte de $\left(\frac{1}{T_1(R)}\right)_u$ aux très longues distances ($r \gg \xi$). Le seul résultat important est que, lorsque

$$p_s v_s < T \qquad \left(\text{soit } r > \xi \frac{T_c}{T} \gg \xi\right)$$

on sait qualitativement que

$$\left[\frac{1}{T_1(R)}\right]_u \simeq \left(\frac{1}{T_1}\right)_{BCS}$$

$(T_1)_{BCS}$ est le temps de relaxation dans un supraconducteur de première espèce calculé par Hebel et Slichter [*32*].

La vitesse totale de relaxation au point R est donnée par :

$$\frac{1}{T_1(R)} = \left(\frac{1}{T_1(R)}\right)_l + \left(\frac{1}{T_1(R)}\right)_u. \qquad (I.44)$$

Le terme dû aux états localisés est dominant jusqu'à de longues distances.

$$\left(\frac{1}{T_1(R)}\right)_l > \left(\frac{1}{T_1(R)}\right)_u \quad \text{pour} \quad r < r_0 \qquad r_0 \sim \xi \frac{T_c}{T} \gg \xi.$$

Il faut donc aller assez loin d'une ligne pour que l'effet des états localement uniformes devienne important. De plus, dans la plus grande partie de l'espace

$$\left(r > \xi \frac{T_c}{T_c - T}\right), \left[\frac{1}{T_1(R)}\right]_u \simeq \left(\frac{1}{T_1}\right)_{BCS}.$$

Comme nous nous plaçons à basse température ($T \ll T_c$) $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{BCS}$ est très petit (de l'ordre de $e^{-\Delta_\infty/T}$).

Nous considérerons donc le terme $\left[\frac{1}{T_1(R)}\right]_u$ comme une correction à l'effet des états localisés.

b) **Résolution de l'équation de diffusion.**

L'aimantation nucléaire $\vec{p}$ obéit à l'équation de diffusion [*33*]

$$-\frac{\partial(p_0 - p)}{\partial t} = -D\Delta(p_0 - p) + \frac{p_0 - p}{T_1(R)} \qquad (I.45)$$

p_0 est l'aimantation à l'équilibre thermique des spins nucléaires.

Le coefficient de diffusion D tient compte des interactions spin-spin (interactions dipôle-dipôle, Ruderman Kittel, etc.). Nous supposons que les inhomogénéités du champ magnétique $h(r)$ sont suffisamment faibles pour ne pas gêner la diffusion. Numériquement ceci suppose $a\left|\frac{\partial h}{\partial r}\right| < \Delta H$ où a est la distance interatomique et ΔH la largeur de raie nucléaire. Cette condition est effectivement réalisable pour des noyaux comme Nb ou V qui ont une raie nucléaire assez large.

Par exemple, pour Nb_3Sn $\Delta H_{Nb} \simeq 7$ G, $a \simeq 5$ Å et $H_{c1}(T = 0) \simeq 300$ G. Quand $H \sim H_{c1}$, la distance entre lignes est de l'ordre de la profondeur de pénétration $\lambda \simeq 1\,700$ Å.

L'inhomogénéité de champ sur cette distance est de l'ordre de $2\,H_{c1}$, donc

$$a\left|\frac{\partial h}{\partial r}\right| \simeq 2G \ll \Delta H_{Nb}.$$

Cette condition est encore mieux satisfaite par exemple pour V_3Ga, car la largeur de raie du vanadium est de l'ordre de 30 à 50 G.

Il faut ajouter à cette équation des conditions aux limites. Les lignes de vortex ont tendance à s'ordonner en réseau triangulaire [*16*]. L'établissement d'un ordre à longue distance peut être gêné par les défauts du matériau, mais de toute façon il s'établit certainement un ordre à courte dis-

tance caractérisé par une distance moyenne 2 R entre 2 lignes proches voisines. Nous tiendrons compte de cet ordre en utilisant pour calculer l'aimantation une méthode cellulaire :

— dans chaque cellule de rayon R centrée sur une ligne i nous prenons pour temps de relaxation

$$\left[\frac{1}{T_1(\underset{\sim}{r})}\right]_i = \left[\frac{1}{T_1(\underset{\sim}{r})}\right]_u + \left[\frac{1}{T_1(\underset{\sim}{r})}\right]_{l_i} \quad \text{où} \quad [T_1(\underset{\sim}{r})]_{l_i}$$

est le terme correspondant aux états de basse énergie centrée sur la ligne i. Dans $[1/T_1(\underset{\sim}{r})]_u$ on prend pour $v_s(\underset{\sim}{r})$ la distribution de vitesses superfluides créée par un ensemble de lignes distantes de 2R,

— les conditions aux limites sont celles de Wigner-Seitz

$$\left(\frac{\partial p}{\partial r}\right)_{r=R} = p'(R) = 0, \tag{I.46}$$

— $p = p_0$ au centre de chaque ligne, où la relaxation est presque instantanée (elle ne l'est pas tout à fait car $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{r=0}$ n'est fini que dans l'approximation où on néglige une région $r < r_c$ très petite par rapport aux dimensions du cœur).

D'après la forme (I.44) de $\frac{1}{T_1(r)}$, la région dans laquelle la relaxation par couplage avec les spins électroniques est la plus efficace est celle du cœur, où $\frac{1}{T_1(r)} \simeq \frac{C}{r^2}$. L'équation de diffusion montre qu'on peut distinguer 2 régimes selon la valeur de $\frac{C}{D}$ (qui croît avec le numéro atomique du matériau utilisé).

$$\left(\frac{C}{D} \sim \frac{\xi^2}{T_{1n} D} \quad \text{lorsque} \quad T > \frac{\Delta_\infty^2}{2E_F}\right).$$

En général $D \sim 10^{-13}$ cm^2 sec^{-1}. Pour des métaux lourds $T_{1n} \sim 0{,}5$ sec à 1° K, donc $\frac{C}{D}$ ne devient pas plus petit que 10^{-1} environ tant que T reste supérieur à $\frac{\Delta_\infty^2}{2E_F}$. Par contre quand $T < \frac{\Delta_\infty^2}{2E_F}$, le coefficient C devient exponentiellement petit, et C/D peut devenir très petit.

Nous étudierons seulement les cas extrêmes. $C/D \ll 1$ et $C/D \gg 1$.

α) DIFFUSION RAPIDE $(C/D \ll 1)$.

Ce cas ne se rencontrera sans doute qu'à très basse température

$$\left(T > \frac{\Delta_\infty^2}{2E_F}\right)$$

ou peut-être pour $T > \frac{\Delta_\infty^2}{2E_F}$ dans des matériaux à très courte longueur de cohérence, par exemple Nb_3Sn.

Dans ce régime, la seule région où $T_1(r)$ contribue notablement à la relaxation est la région du cœur où $\frac{1}{T_1(r)}$ est grand.

Aux plus longues distances, le temps de diffusion est beaucoup plus court que $T_1(r)$ (et *a fortiori* que $(T_1)_{BCS}$), le temps de relaxation dépend donc faiblement de la forme exacte de $\frac{1}{T_1(r)}$ à longue distance (ceci nous permet en particulier de négliger la relaxation due aux états localement uniformes).

Nous simplifions donc le calcul en prenant pour $\frac{1}{T_1(r)}$ la forme suivante :

$$\frac{1}{T_1(r)} = \begin{cases} \frac{C}{r^2} & r < l \\ 0 & r > l. \end{cases}$$

Pour l'instant l est une longueur quelconque qui devrait être optimisée par un calcul variationnel. Ce calcul serait très compliqué, mais nous verrons que la dépendance en l de T_1 est lente. D'autre part la forme vraie de $\frac{1}{T_1(r)}$ montre que grossièrement $l \sim \xi$. Ces ordres de grandeurs nous suffiront pour estimer T_1.

Le problème de diffusion se résout de la façon suivante : on cherche les fonctions propres stationnaires $p_1(r)$, $p_2(r)$ ... etc. de l'équation (I.45) et les temps propres correspondants τ_1, τ_2 .... Donc $p_i(r, t) = p_i(r)e^{-t/\tau_i}$.

Toute distribution d'aimantation $p(r)$ à l'instant $t = 0$ satisfaisant aux conditions aux limites se développe sur l'ensemble complet des $p_i(r)$ en

$$p(r) = \sum_i \alpha_i p_i(r)$$

et évolue dans le temps en

$$p(r, t) = \sum_i \alpha_i p_i(r) e^{-t/\tau_i}.$$

Si l'un des temps propres, par exemple τ_1, est nettement plus grand que tous les autres, au bout d'un temps très court

$$p(r, t) \simeq \alpha_1 p_1(r) e^{-t/\tau_1}$$

donc la relaxation est à peu près exponentielle.

Nous posons $\delta p = p_0 - p$ la solution nulle à l'origine de (I.45) est

$$\delta p = J\sqrt{\frac{C}{D}}\left(\frac{r}{\sqrt{D\tau}}\right) \qquad (r < l)$$

(J est une fonction de Bessel) (I.47)

$$\delta p = BJ_0\left(\frac{r}{\sqrt{\tau D}}\right) + B'N_0\left(\frac{r}{\sqrt{\tau D}}\right) \qquad (r > l)$$

B et B' sont des constantes à déterminer.

Comme $\sqrt{\frac{C}{D}} \ll 1$, $J_{\sqrt{\frac{C}{D}}}$ a son premier maximum pour une très petite valeur de son argument. On s'attend donc, en imposant $\delta p'(R) = 0$, à ce que $\frac{R}{\sqrt{D\tau_1}} \ll 1$ (si τ_1 est le plus grand temps propre).

Nous utilisons cette hypothèse que nous vérifierons *a posteriori*. Dans ce cas, la condition à $r = R$ et le raccordement à $r = l$ montrent que τ_1 satisfait à l'équation

$$\frac{D\tau_1}{R^2} = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{D}{C}} + \ln\frac{2\sqrt{D\tau_1}}{\gamma l}\right) \qquad (I.48)$$

où $\gamma = 0{,}577$ est la constante d'Euler.

En première approximation :

$$\tau_1 \sim \frac{R^2}{2\sqrt{CD}}$$

(ce qui justifie l'approximation de départ $\sqrt{D\tau_1} \gg R$).

En seconde approximation :

$$\frac{D\tau_1}{R^2} \sim \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{D}{C}} - \ln\left[\frac{\sqrt{2}\,R}{\gamma\, l}\left(\frac{D}{C}\right)^{1/4}\right]\right).$$

La variation de τ_2 avec l n'est que logarithmique, donc lente. On sait qualitativement que la valeur de l que donnerait un calcul variationnel est $\sim \xi_0$ il est donc peu important de connaître la valeur exacte de l.

$$l \sim \xi_0, \quad R \ll \lambda \qquad \text{donc,} \qquad \frac{R}{l} \cdot \left(\frac{D}{C}\right)^{1/6} \ll \varkappa \left(\frac{D}{C}\right)^{1/6}.$$

Si $\frac{D}{C} \gg 1$ le terme logarithmique est petit devant $\sqrt{\frac{D}{C}}$.

Enfin nous négligeons le temps $T_1(r)$ dû aux états localement uniformes. Cet effet n'a qu'une portée $\sim \xi \sqrt{\frac{T}{T_c - T}}$ au-delà de laquelle $[T_1(r)]_{\omega} \sim (T_1)_{\omega=0}$ et $(T_1)_{\omega=0}$ est beaucoup plus grand que le temps de diffusion. Cet effet n'interviendrait donc que pour modifier légèrement la valeur optimum de l.

On obtient ainsi :

$$\tau_1 \sim \frac{R^2}{2\sqrt{CD}}. \tag{I.49}$$

Enfin nous pouvons évaluer le second temps propre τ_2. D'après (I.47) il correspond à la seconde racine de l'équation

$$BJ_0\left(\frac{R}{\sqrt{D\tau_2}}\right) + B'N_0\left(\frac{R}{\sqrt{D\tau_2}}\right) = 0$$

soit

$$\frac{R}{\sqrt{D\tau_2}} \sim 1$$

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} \simeq \sqrt{\frac{C}{D}} \ll 1$$

τ_1 est donc beaucoup plus élevé que tous les autres temps propres, et la relaxation est quasi exponentielle. Des mesures de T_1 dans ce domaine devraient permettre de déterminer C et d'étudier sa variation en température surtout dans le domaine $\left(T < \frac{\Delta^2_\infty}{2E_F}\right)$ où il est exponentiellement petit.

β) Diffusion lente (C/D ≫ 1).

C'est probablement ce qu'on rencontrera quand $T < \Delta^2_\infty / 2E_F$ dans des matériaux lourds, ou les fonctions d'onde électronique ont de très forts pics près des noyaux.

Dans ce cas, il est clair qu'à l'ordre le plus bas en $\frac{D}{C}$, la relaxation est contrôlée uniquement par le processus de diffusion de l'aimantation, et on doit trouver que $\frac{1}{T_1} \sim \frac{D}{R^2}$.

Cependant il n'est pas évident que la relaxation soit exponentielle, pour le savoir il faut à nouveau étudier l'équation (I.45).

Nous prenons de nouveau comme forme d'essai

$$\left(\frac{1}{T_1(r)}\right)_l = \begin{cases} C/r^2 & r < l \\ 0 & r > l. \end{cases}$$

Comme dans le cas précédent on peut représenter l'effet des états localement uniformes par un déplacement du rayon de coupure l, et un temps de relaxation $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{BCS}$ au-delà de l. La diffusion ne peut être considérée comme lente que dans la région du cœur. En effet, comme $T \ll T_c$, $(T_1)_{BCS}$ est encore grand par rapport au temps de diffusion T_D. Nous négligerons donc le terme $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{BCS}$.

On obtient alors, comme dans le régime de diffusion rapide

$$\delta p(r) = J_{\sqrt{C/D}}\left(\frac{r}{\sqrt{D\tau}}\right) \qquad r < l$$

$$\delta p(r) = BJ_0\left(\frac{r}{\sqrt{D\tau}}\right) + B'N_0\left(\frac{r}{\sqrt{D\tau}}\right) \qquad r > l.$$

Mais ici $\sqrt{\frac{C}{D}} \gg 1$, donc $J_{\sqrt{C/D}}\left(\frac{l}{\sqrt{\tau D}}\right) \simeq \left(\frac{l}{\sqrt{\tau D}}\right)^{\sqrt{\frac{C}{D}}} \ll 1$, car on vérifiera *a posteriori* que $\frac{l}{\sqrt{\tau D}} \ll \sqrt{\frac{C}{D}}$.

On peut donc, à une bonne approximation, considérer le « potentiel » $\frac{1}{T_1(r)}$ comme celui d'un cylindre dur de rayon l.

Nous supposerons de plus $\frac{l}{\sqrt{\tau D}} \ll 1$, et nous obtenons alors en écrivant les conditions de raccordement et la condition de Wigner-Seitz,

$$\frac{1}{\tau_1} \simeq \frac{D\pi^2}{16R^2} \tag{I.50}$$

donc $\frac{l}{\sqrt{D\tau_1}} \simeq \frac{l}{R} \ll 1$ puisque $H \ll H_{c2}$, ce qui vérifie l'hypothèse précédente.

Enfin les autres temps propres τ_2, τ_3, τ_n sont donnés par

$$\frac{1}{\tau_n} \simeq \frac{D\pi^2}{R^2}\left(n+\frac{1}{4}\right)^2.$$

On voit que :

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} \simeq \frac{1}{25}.$$

Dans ce régime la relaxation est encore à peu près exponentielle, avec un temps de relaxation

$$T_1 \simeq 1{,}6\,\frac{R^2}{D} \qquad (I.51)$$

qui est bien comme on le prévoit qualitativement, de l'ordre du temps de diffusion.

Les mesures du temps de relaxation nucléaire dans ce régime (basse température et diffusion lente) devraient donc permettre d'évaluer le coefficient de diffusion de spin.

I.4 Atténuation des ultra-sons à basse température.

Nous nous restreindrons à la région :

— $T \ll T_c$ (ce qui assure que les états de basse énergie sont les seuls excités),

— $\omega \ll \Delta_\infty$. Cette condition est en général vérifiée. Elle assure qu'il n'y a pas (ou très peu) de transitions entre nos états de basse énergie et les états « localement uniformes » de Cyrot [*18*].

Enfin nous négligeons :

1) les effets dus aux mouvements possibles des lignes de vortex ou aux interactions entre ces mouvements et les excitations de type fermion;

2) les effets dus à la périodicité du réseau de vortex, qui ont été considérés récemment par Cooper [*34*].

L'hamiltonien d'interaction entre un métal et une onde ultra-sonore longitudinale de vecteur d'onde Q et de fréquence $\omega = c_s Q$ (c_s est la vitesse

du son dans le matériau, typiquement $c_s \simeq 10^5$ cm/sec dans des matériaux du type V_3Ga) s'écrit :

$$\mathcal{H}_{e.p} = \Gamma_Q \sum_\sigma \int d^3 \Psi^+_\sigma(\underset{\sim}{r}) \Psi_\sigma(\underset{\sim}{r}) [a_Q e^{i\vec{Q}\vec{r}} - a_Q^+ e^{-i\vec{Q}.\vec{r}}] \qquad (I.52)$$

σ est un indice de spin.

$\Psi^+(\underset{\sim}{r})$ et $\Psi(\underset{\sim}{r})$ sont les opérateurs de création et d'annihilation d'électrons en un point, a_Q^+ et a_Q les opérateurs de création et d'annihilation d'un phonon de vecteur d'onde $\vec{Q}$. L'élément de matrice Γ_Q est le même dans le métal normal et dans le supraconducteur.

Nous faisons la transformation de Bogoliubov

$$\begin{aligned} \psi^+_\uparrow(\underset{\sim}{r}) &= \sum_n [u_n(\underset{\sim}{r})\gamma^+_{n\uparrow} + v_n(\underset{\sim}{r})\gamma_{n\downarrow}] \\ \psi^+_\downarrow(\underset{\sim}{r}) &= \sum_n [u_n(\underset{\sim}{r})\gamma^+_{n\downarrow} - v_n(\underset{\sim}{r})\gamma_{n\uparrow}]. \end{aligned} \qquad (I.53)$$

L'indice n décrit les excitations de basse énergie qui ici sont les seules importantes. Nous obtenons ainsi, en posant

$$A_Q = a_Q e^{i\vec{Q}\vec{r}} - a_Q^+ e^{-i\vec{Q}\vec{r}}$$

$$\mathcal{H}_{e\text{-}p} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$$

$$\mathcal{H}_1 = \Gamma_q \sum_{nn'} \int d^3 r A_Q(\underset{\sim}{r}) [u^*_n(\underset{\sim}{r}) u_{n'}(\underset{\sim}{r}) - v^*_n(\underset{\sim}{r}) v_{n'}(\underset{\sim}{r})] (\gamma^+_{n\uparrow}\gamma_{n'\uparrow} + \gamma^+_{n\downarrow}\gamma_{n'\downarrow})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 = \Gamma_q \sum_{nn'} \int d^3 r A_Q(\underset{\sim}{r}) \{ & [u^*_n(\underset{\sim}{r}) v^*_{n'}(\underset{\sim}{r}) + u^*_{n'}(\underset{\sim}{r}) v^*_n(\underset{\sim}{r})] \gamma^+_{n\uparrow}\gamma^+_{n'\downarrow} \\ & + [u_{n'}(\underset{\sim}{r}) v_n(\underset{\sim}{r}) + u_n(\underset{\sim}{r}) v_{n'}(\underset{\sim}{r})] \gamma_{n\downarrow}\gamma_{n'\uparrow} \} \end{aligned} \qquad (I.54)$$

$\mathcal{H}_1$ décrit la diffusion d'une excitation avec création ou absorption d'un phonon

$\mathcal{H}_2$ décrit les processus où un phonon apparaît (disparaît) et une paire d'excitations disparaît (apparaît).

Dans un supraconducteur de première espèce (ou de seconde espèce en champ nul) les processus de paires ne contribuent à l'atténuation que si $\omega > 2\Delta_\infty$. Cette condition n'est remplie à des fréquences d'ultra-sons réalisables que pour $T \simeq T_c$.

Dans un supraconducteur contenant des lignes de vortex le seuil d'excitation est abaissé à $E_{min} = \frac{\Delta_\infty^2}{2E_F} \ll \Delta_\infty$. On obtiendra à basse température un effet de paires non nul si

$$\frac{\Delta_\infty^2}{2E_F} \leqslant 1^o \text{ K (cette énergie limite correspond à } \frac{\omega}{2\pi} \sim 10^4 \text{ Mc)}$$

$\Delta_\infty \sim 10$ à 20^o K, il faut donc que

$$\Delta_\infty / 2E_F < \frac{1}{10} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{20}.$$

Par exemple dans Nb_3Sn la masse effective des électrons est de l'ordre de $m^* = 100$ m et $E_F \sim 10^3$ °K, $\Delta_\infty \sim 30^o$ K

$$\frac{\Delta_\infty^2}{2E_F} \sim 0{,}45^o \text{ K.}$$

On ne peut donc pas négliger les processus de paires. Enfin il faut distinguer deux géométries, selon que $\vec{Q}$ est parallèle ou perpendiculaire aux lignes, et on s'attend à ce que l'atténuation soit différente dans ces deux cas.

1) **Effets de paires.** — α) $\vec{Q} // \vec{Oz}$.

Les règles de sélection s'écrivent, pour les processus

$$(\omega, Q) \rightleftarrows (k, \mu) + (k', \mu')$$

$$\begin{cases} k + k' = Q \\ \mu + \mu' = 0 \\ E + E' = \omega \end{cases} \qquad \text{(I.55)}$$

Comme nous l'avons remarqué dans la section (I.2), les états de basse énergie correspondent à $\mu > 0$ (les états du cœur avec $\mu < 0$ ont des énergies plus élevées et contribuent peu à la densité d'états). Il n'est donc pas possible de satisfaire à la condition de conservation de l'énergie $E + E' = \omega$.

La dissymétrie entre les états de polarisation circulaires différentes annule l'effet des paires dans cette géométrie.

β) $\vec{Q} \perp \vec{Oz}$

Nous prenons par exemple $\vec{Q} // Ox$. En utilisant la décomposition

$$e^{iQx} = 2J_0(Qr) + \sum_{\nu=1}^{\infty} e^{i\nu\pi/2} J_\nu(Qr) \cos \nu\theta$$

on trouve les règles de sélection

$$\begin{cases} k + k' = 0 \\ \mu + \mu' = \pm \nu \\ E + E' = \omega \end{cases} \qquad (I.56)$$

ν est un entier $\geqslant 0$.

En éliminant comme dans le cas précédent les états $\mu < 0$, on voit que les transitions de basse énergie se font avec $\nu \geqslant 1$.

L'élément de matrice pour une transition (II.5) est de la forme :

$$M_\perp = \int_0^\infty r dr J_\nu(Qr)\left[\psi^-_{k,\mu}(r)\psi^-_{-k,\nu-\mu}(r) + \psi^-_{-k,\nu-\mu}(r)\psi^-_{k,\mu}(r)\right] \qquad (I.57)$$

($\psi^-_{k\mu}$ et $\psi^-_{k\mu}$ sont les parties radiales des fonctions d'onde définies par l'équation (I.10)).

Pour évaluer cet élément de matrice nous faisons la remarque suivante : d'après les équations (I.27), pour $r > r_c$

$$\psi^+_{\alpha\mu}(r) = \frac{1}{\sqrt{A_{\alpha\mu}}} 2C_m(r)e^{-K(r)} \cos\left[k_F r \sin\alpha + \frac{m^2}{2k_F r \sin\alpha} - \frac{\pi\mu}{2} + \frac{\chi(r)}{2}\right]$$

$$\psi^-_{\alpha\mu}(r) = \frac{1}{\sqrt{A_{\alpha\mu}}} 2C_m(r)e^{-K(r)} \sin\left[k_F r \sin\alpha + \frac{m^2}{2k_F r \sin\alpha} - \frac{\pi\mu}{2} - \frac{\chi(r)}{2}\right]$$

$A_{\alpha\mu}$ est une constante de normalisation qui assure que

$$\int d^3r[|u_\alpha(r)|^2 + |v_\alpha(r)|^2] = 1.$$

Cette forme de ψ^+ et ψ^- est vraie partout sauf pour $r < r_c \ll \xi$. Nous négligeons cette région qui est petite par rapport au cœur d'une ligne (et dans laquelle les fonctions qui nous intéressent ne sont pas singulières) et nous étendons l'expression (I.27) à tout l'espace pour le calcul de $M_\perp$.

ψ^+ et ψ^- sont donc le produit de fonctions oscillant avec une longueur d'onde $\sim \frac{1}{k_F \sin\alpha} \ll \xi$ par une enveloppe lentement variable de portée ξ.

Nous pouvons donc (à une erreur de l'ordre de $\frac{1}{k_F \xi}$ près) remplacer dans les intégrales ces fonctions oscillantes par leur valeur moyenne sur une période.

Enfin, comme $\omega \leqslant 10^6$ Mc, $Q\xi \ll 1$ et $Q \ll k_F$.

Avec ces approximations, on voit que $M_\perp \simeq \frac{1}{k_F \xi}$, et, en ordre de grandeur, on obtient le coefficient d'absorption due aux paires α_P

$$\alpha_{P\perp} < \alpha_n \frac{B}{H_{c2}}(Q\xi)\frac{Q}{k_F} \langle\langle\langle \alpha_n \quad \text{si} \quad \omega > \frac{\Delta_\infty^2}{E_F}$$

$$\alpha_{P\perp} = 0 \qquad \omega < \frac{\Delta_\infty^2}{E_F}$$

α_n est le coefficient d'atténuation dans le métal normal. Les effets de paires donnent donc une atténuation extrêmement faible $\frac{\alpha_{P\perp}}{\alpha_n} \leqslant 10^{-4}$ et certainement non mesurable.

Nous nous sommes intéressés ici à des ondes ultra-sons longitudinales. Pour les ondes transverses on obtient une atténuation du même ordre de grandeur.

2) **Effets de diffusion.** — Ce sont les effets décrits par le couplage $\mathcal{H}_1$. Comme pour les effets de paires il faut distinguer les deux géométries.

α) $\vec{Q} // \vec{O}z$

Les règles de sélection pour une transition $(k, \mu) \to (k', \mu') + (\omega, Q)$ s'écrivent :

$$\begin{cases} k' = k - Q \\ \mu' = \mu \\ E' = E - \omega_Q \end{cases} \tag{I.58}$$

Ici évidemment les effets de polarisation circulaire ne jouent pas un rôle crucial. L'élément de matrice pour la transition (I.58) a la forme :

$$N = \int_0^\infty r dr [\psi^+_{k\mu}(r)\psi^+_{k-q,\mu}(r) - \psi^-_{k\mu}(r)\psi^-_{k-q,\mu}(r)]. \tag{I.59}$$

β) $\vec{Q} \perp \vec{O}z$

Ici, les règles de sélection s'écrivent :

$$\begin{cases} k = k' \\ \mu = \mu' \pm \nu \\ E' = E - \omega_Q \end{cases} \tag{I.60}$$

ν est un entier $\geqslant 0$.

Les transitions avec $\nu = 0$ ne sont pas possibles (elles ne conservent pas l'énergie) donc $\nu \geqslant 1$. L'élément de matrice correspondant est :

$$N_{\perp}^{(\nu)} = \int_0^{\infty} r dr J_{\nu}(Qr)\left[\psi_{k\mu}^{-}\psi_{k,\mu\pm\nu}^{-} - \psi_{k\mu}^{-}\psi_{k,\mu\pm\nu}^{-}\right]. \qquad (I.61)$$

Nous évaluons $N_{//}$ et $N_{\perp}$ avec les hypothèses utilisées pour évaluer $M_{\perp}$.

On se convainc aisément que $N_{\perp}$ et $N_{//}$ sont nuls à l'ordre zéro en $\frac{1}{k_F\xi}$ [14] donc :

$$N_{//} \sim \frac{1}{k_F\xi}, \qquad N_{\perp}^{(\nu)} \simeq (Q\xi)^{\nu}\frac{1}{k_F\xi}.$$

Finalement le coefficient d'atténuation due à la diffusion des excitations est donné en ordre de grandeur dans chacune des deux géométries par :

$$\alpha_{D_{//}} \sim \alpha_N \frac{B}{H_{c2}} \frac{1}{(k_F\xi)^3}\left(\frac{v_F}{c_s}\right)^{5/2}\frac{T}{E_F}\left(\frac{T}{\Delta_\infty}\right)^{1/2} F_{//}\left[\frac{\Delta_\infty}{T}\left(\frac{\Delta_\infty}{E_F}\frac{v_F}{c_s}\right)^{1/3}\right] \qquad (I.62)$$

$$\alpha_{D_{\perp}} \sim \alpha_N \frac{B}{H_{c2}} \frac{1}{(k_F\xi)^3}\frac{\Delta_\infty}{T}\left(\frac{\Delta_\infty}{E_F}\right)^2\left(\frac{v_F}{c_s}\right)^3 F_{\perp}\left(\frac{\omega}{T}\right)$$

avec

$$F_{//}(u) = \int_u^{\infty} dx\, x^{3/2} f(x)\frac{df}{dx}$$

$$F_{\perp}(u) = \int_u^{\infty} dx\, x\frac{df}{dx} f(x)$$

$$f(x) = \frac{1}{e^x + 1}.$$

---

[14] Cette très faible valeur du facteur de cohérence traduit simplement qu'on s'intéresse à des états de basse énergie $E \sim \frac{\Delta_\infty^2}{E_F}$ formés à partir d'électrons et de trous très voisins du niveau de Fermi, qui jouent des rôles presque équivalents, et se mélangent en proportions presque égales. On trouve pour la même raison, dans le modèle BCS, lorsque $\xi_0 \sim \frac{\Delta^2}{E_F}$ un facteur de cohérence pour les ultra-sons $u^2 - v^2 \sim 1/k_F\xi$. Ce même facteur de cohérence intervient dans le calcul du moment diamagnétique d'une excitation, qui est donc très petit (d'ordre $\frac{\mu_B\mu}{k_F\xi}$, μ étant le magneton de Bohr). Par contre le facteur de cohérence relatif au moment paramagnétique est de la forme $u^2 + v^2$, et les excitations de basse énergie ont un moment magnétique parallèle à Oz, $M_{\mu z}^{(z)} = \left(\mu - \frac{1}{2}\right)\mu_B$.

L'atténuation présente donc une anisotropie, mais il faut remarquer que dans les deux géométries :

$$\alpha_D \leqslant 10^5 \alpha_n \frac{B}{H_{c2}}$$

l'atténuation est donc extrêmement faible à basse température, et l'anisotropie n'est probablement pas visible expérimentalement (Il faut se rappeler que d'autres causes d'atténuation peuvent exister et être dominantes en pratique : en particulier les phonons sont couplés aux mouvements collectifs éventuels des lignes de vortex). La faible valeur de α n'est pas seulement due au petit nombre d'excitations de basse énergie $\left(\text{qui donne le facteur } \frac{B}{H_{c2}}\right)$ mais surtout, comme nous l'avons déjà remarqué, au fait que les excitations de basse énergie donnent pour les ultra-sons un très faible facteur de cohérence. Enfin l'ordre de grandeur de α que nous avons obtenu est valable aussi pour l'atténuation d'ondes ultra-sonores transverses.

En conclusion, il ne semble pas que l'atténuation des ultra-sons puisse fournir des renseignements très directs sur nos excitations de basse énergie et sur leur seuil $\left(\sim \frac{\Delta_\infty^2}{2E_F}\right)$. Par contre les expériences de relaxation nucléaire sont beaucoup mieux adaptées à l'étude du spectre de basse énergie d'un supraconducteur dans la phase de Schubnikov.

II. — DENSITÉ D'ÉTATS D'UN SUPRACONDUCTEUR DE 1re ESPÈCE EN CHAMP MAGNÉTIQUE FORT

On sait depuis les premières expériences de Meissner [*35*] qu'un supraconducteur de 1re espèce exclut le champ magnétique. Dans les premières mesures faites sur des matériaux massifs il a paru que l'exclusion était totale. Cependant, des mesures précises d'aimantation sur des petits spécimens ont prouvé qu'en réalité le champ pénètre dans le supraconducteur sur une « épaisseur de pénétration » λ (typiquement de l'ordre de 500 Å à 0° K pour un supraconducteur de 1re espèce).

Bardeen, Cooper et Schrieffer [*1*] ont calculé les courants induits dans l'épaisseur λ par un champ magnétique *faible* ($H \ll H_c$). Cette hypothèse de perturbation entraîne que le paramètre d'ordre, et le spectre des excitations ne sont pas modifiés par rapport à la situation de champ nul.

Landau et Ginzburg [*3*] avaient d'autre part calculé (dans la région de validité de leurs équations) la profondeur de pénétration en fonction du champ magnétique, pour un supraconducteur très « doux » ($\kappa \ll 1$) et étudié non seulement la région $H \ll H_c$, mais aussi la région $H \sim H_c$. Considérons maintenant plus en détail le cas d'un champ magnétique fort. Remarquons d'abord qu'*a priori* on peut aussi envisager le cas où $H > H_c$. En effet, les expériences de Faber [*36*] et celles de Garfunkel et Serin [*37*] ont montré qu'on peut réaliser de la « surchauffe » dans un supraconducteur, c'est-à-dire observer un état métastable où le métal reste supraconducteur dans un champ supérieur à son champ critique thermodynamique.

La surchauffe est difficile à réaliser, au moins en régime stationnaire. En effet, on ne peut pas éviter que les échantillons que l'on utilise n'aient des coins et des irrégularités de surface. Il y a donc toujours des régions de l'échantillon qui subissent un champ plus fort que le champ appliqué. Mais, dans un proche avenir on peut espérer observer la surchauffe en régime transitoire.

Le calcul du champ maximum de surchauffe H_s a été fait par de Gennes [*38*] à partir des équations de Landau et Ginzburg, et dans la limite où $\kappa \ll 1$ (C'est par exemple le cas de l'aluminium ($\kappa \simeq 0{,}02$).

Si $\kappa \ll 1$, $\lambda \ll \xi$, la décroissance du champ se fait dans une région petite par rapport à ξ ([15]), on peut donc considérer que le paramètre d'ordre est constant dans cette région (il ne peut varier considérablement que sur une distance de l'ordre de ξ) et égal à sa valeur à la surface Δ_0. Dans cette approximation on intègre aisément la seconde équation de Landau et Ginzburg (équation qui donne le courant). On obtient, dans la géométrie de la figure 8

$$A(x) = A_0 \exp(-x/\lambda)$$

$$\lambda^{-2} = 0{,}017 \frac{32\pi e^2}{H_c^2} N(0) \left(\frac{v_F}{T_c}\right)^2 \Delta_0^2$$

$$A(0) = H\lambda$$

H est le champ appliqué, N(0) la densité d'états au niveau de Fermi dans le métal normal, Δ_0 la valeur du paramètre d'ordre à la surface. On reporte cette valeur de $A(x)$ dans l'équation pour le paramètre d'ordre. On la résout, pour $x \gg \lambda$, dans l'approximation $A = 0$, la condition aux limites est $\Delta \to \Delta_\infty$ quand $x \to \infty$, Δ_∞ est la valeur d'équilibre du paramètre d'ordre en champ nul.

([15]) Nous écrirons ici encore pour simplifier l'écriture ξ pour $\xi_\Delta(T)$.

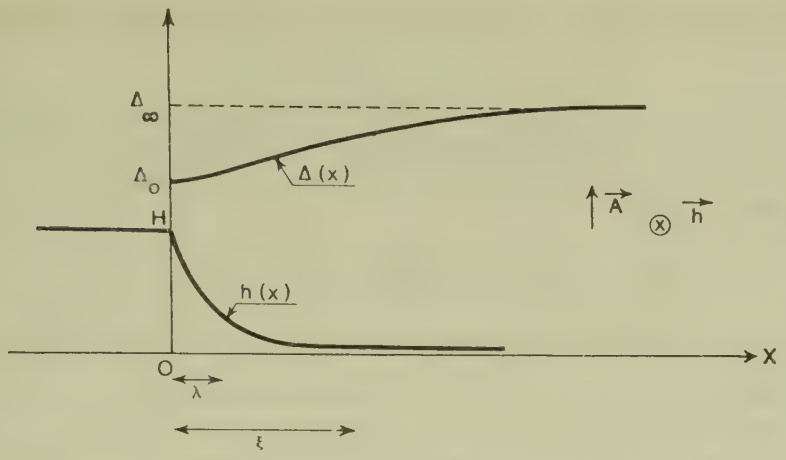

FIG. 8. — Aspect du champ magnétique et du paramètre d'ordre au voisinage du champ de surchauffe H_s ($K \ll 1$).

En posant $f = \dfrac{\Delta}{\Delta_\infty}$, $u = \dfrac{x}{\lambda}$ et $\mathcal{A}(x) = \dfrac{2e}{c}\xi A(x)$, cette équation s'écrit :

$$\frac{d^2f}{du^2} = \kappa^2 f(-1 + f^2 + \mathcal{A}^2).$$

Dans la région $x \ll \xi$ Δ varie très peu, on peut prendre pour f dans le second membre sa valeur à la surface $f_0 = \dfrac{\Delta_0}{\Delta_\infty}$.

Il faut de plus imposer la condition aux limites à la surface libre $\dfrac{d\Delta}{dx} = 0$.

En raccordant les solutions dans les deux régions on obtient une équation qui détermine Δ_0

$$f_0^2(1 - f_0^2) = \frac{\kappa}{2\sqrt{2}} \frac{H^2}{H_c^2}. \qquad \text{(II.1)}$$

Cette équation a une solution tant que $\dfrac{H}{H_c} < \sqrt{\dfrac{1}{\kappa\sqrt{2}}}$. Le champ de surchauffe est donc :

$$H_s = \frac{H_c}{2^{1/4}\sqrt{\kappa}} \gg H_c.$$

La solution $\Delta(x)$ de (II.1) qui tend vers Δ_∞ quand H devient nul est donnée par

$$\Delta_0^2 = \Delta_\infty^2 \left[\frac{1 + \sqrt{1 - \kappa\sqrt{2}\dfrac{H^2}{H_c^2}}}{2} \right]. \qquad \text{(II.2)}$$

Quand $H = H_c$

$$\Delta_0 \simeq \Delta_\infty \left(1 - \frac{\kappa}{2\sqrt{2}}\right)$$

pour des matériaux dans lesquels $\kappa \ll 1$ le paramètre d'ordre est très peu perturbé.

Quand $H = H_s$

$$\Delta_0 = \Delta_\infty / \sqrt{2} \simeq 0{,}7\ \Delta_\infty.$$

La forme du paramètre d'ordre est représentée figure 8. Il est assez fortement abaissé à la surface, varie peu dans l'épaisseur de pénétration. Pour $x \simeq \lambda(T)$ il a une pente finie. Il rejoint sa valeur de champ nul Δ_∞ après une distance de l'ordre de $\xi(T)$.

Nous allons maintenant examiner ce que deviennent le spectre des excitations et la densité d'états dans ces situations de champ fort avec $\kappa \ll 1$. On peut distinguer qualitativement deux situations différentes.

— Quand $H \sim H_c$ bien que le champ soit fort le paramètre d'ordre n'est pratiquement pas abaissé et on peut négliger ses variations spatiales. L'effet important, pour le calcul du spectre et de la densité d'états, est la présence du champ magnétique dans une couche d'épaisseur de l'ordre de $\lambda(T)$ au voisinage de la surface. Nous allons voir que la modification de la densité d'états par rapport à la densité BCS qui en résulte est très faible (quand $\kappa \ll 1$).

— Quand $H \sim H_s$ à l'effet de pénétration du champ il faut ajouter celui de la distorsion du paramètre d'ordre au voisinage de la surface.

Il existe alors des états d'énergie inférieure à Δ_∞, d'extension spatiale finie, localisés dans une couche d'épaisseur de l'ordre de $\xi(T)$ au voisinage de la surface. La densité d'états qui leur correspond doit donc être observable par effet tunnel.

Nous considérerons uniquement le cas d'un supraconducteur semi-infini pur (l'introduction d'impuretés dans un supraconducteur augmente la valeur de son paramètre de Landau-Ginzburg κ. Pour obtenir une surchauffe importante ($\kappa \ll 1$) on a donc intérêt à utiliser un métal pur).

II.1 Effet de champ.

Nous voulons évaluer l'effet dû au champ magnétique seul (en le séparant de l'effet de distorsion du paramètre d'ordre dans le cas où celle-ci est importante). Nous supposons donc que le paramètre d'ordre est constant $\Delta(r) \equiv \Delta$.

Cette approximation est bonne pour $H \leqslant H_c$. Même dans un champ $H \sim H_s > H_c$ elle donne au moins l'ordre de grandeur de l'effet relatif $\frac{\delta N}{N}$ sur la densité d'états pour toutes les excitations ayant une extension spatiale de l'ordre de $\xi(T)$ (très supérieure à la profondeur de pénétration). En effet pour ces excitations on peut négliger les variations de paramètre d'ordre dans l'épaisseur $\lambda(T) \ll \xi(T)$ où se produit l'effet de champ. Par contre la séparation des deux effets (de champ et de distorsion du paramètre d'ordre) n'est pas valable pour les excitations ayant une extension petite $d \leqslant \lambda(T)$. Mais nous verrons qu'elles sont peu nombreuses et que leur énergie est voisine de Δ_0 (minimum du paramètre d'ordre). Il leur correspond une très petite région de la courbe de densité d'états, qui en pratique est masquée dans les expériences d'effet tunnel par l'élargissement dû aux effets de température finie.

En notation spinorielle $f = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$, les équations de Bogoliubov à résoudre pour obtenir le spectre s'écrivent :

$$E\hat{f} = \sigma_z \left[\frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \sigma_z \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 - E_F \right] \hat{f} + \sigma_x \Delta \hat{f}. \qquad \text{(II.3)}$$

Le potentiel vecteur est parallèle à la surface. Nous choisissons de le prendre dans la direction Oy $\vec{A} \equiv (0, A_y(x), 0)$. Nous allons chercher les solutions sous la forme :

$$\hat{f} = \sum_{i=1,2} e^{i\underset{\sim}{k}_i \cdot \underset{\sim}{r}} \underset{\sim}{\hat{g}}_i^{(+)}(x) - e^{i\underset{\sim}{\bar{k}}_i \cdot \underset{\sim}{r}} \underset{\sim}{\hat{g}}_i^{(-)}(x) \qquad \text{(II.4)}$$

(la direction x est celle de la normale à la surface (fig. 8))

$$\underset{\sim}{k}_1 = (k_{x_1} k_y k_z)$$
$$\underset{\sim}{k}_2 = (k_{x_2} k_y k_z) \qquad \xi_{k_2} = -\xi_{k_1} = -\left(\frac{k_1^2}{2m} - E_F \right).$$
$$\underset{\sim}{\bar{k}}_i = (-k_{x_i} k_y k_z)$$

Ce choix (II.4) de la forme des solutions suppose que la réflexion sur la surface est spéculaire. Nous imposons cette condition de réflexion spéculaire pour simplifier les calculs. En réalité on sait que la réflexion est toujours partiellement diffuse et partiellement spéculaire, mais il est impossible de calculer le spectre avec une telle condition aux limites. Cependant nous verrons que pour tous les états localisés sauf ceux de très petite extension spatiale et d'énergie très voisine de Δ_0, l'énergie ne dépend pas crucialement de k_x. Ainsi, même si la réflexion réelle mélange les états de k_x différents, ce mélange ne devrait pas avoir un effet trop important sur la densité d'états mesurée par effet tunnel.

Les états de vecteurs d'onde $\underset{\sim}{k}_2$, $\underset{\sim}{\bar{k}}_2$ ont en l'absence de champ la même énergie $E = \sqrt{\xi_{k_1}^2 + \Delta^2}$ que les états $\underset{\sim}{k}_1$ et $\underset{\sim}{\bar{k}}_1$, ils sont donc mélangés à ces états par la réflexion sur la surface.

$\widehat{g}_i^{(+)}$ et $\widehat{g}_i^{(-)}$ sont solutions de l'équation

$$(E - \sigma_z \xi_{ki})\widehat{g}_i^{(\eta)} = \sigma_z \left[\frac{p_x^2}{2m} + \eta \frac{k_{xi}}{m} p_x\right]\widehat{g}_i^{(\eta)} + \sigma_z \frac{1}{2m}\left[\left(k_y - \sigma_z \frac{eA_y(x)}{c}\right)^2 - k_y^2\right]\widehat{g}_i^{(\eta)} + \sigma_x \widehat{\Delta g}_i^{(\eta)}. \quad \text{(II.5)}$$

$$(\eta = \pm 1)$$

Les fonctions $\widehat{g}$ varient sur une distance d de l'ordre de $\xi(T)$. En effet, en dehors de la profondeur de pénétration elles sont simplement solutions d'une équation du type BCS avec des conditions aux limites différentes de celles du cas de champ nul. On sait qu'une perturbation des conditions aux limites se traduit toujours par des effets étendus sur une distance $\sim \xi(T)$. Donc

$$\frac{p_x^2 \widehat{g}}{k_x p_x \widehat{g}} \sim \frac{1}{k_x d} \sim \frac{1}{k_x \xi}.$$

Le terme $p_x^2 \widehat{g}$ est négligeable dans (II.5) si $\frac{k_x}{k_F} \gg \frac{1}{k_F \xi}$. Cette condition n'exclut qu'un domaine très petit de valeurs de k_x/k_F $\left(\frac{1}{k_F \xi} \sim 10^{-3}$ à 10^{-4} pour un supraconducteur pour lequel $\kappa \ll 1$). La contribution de ce domaine à la densité d'états est donc pratiquement négligeable.

Enfin nous négligeons $\frac{e^2A^2}{c^2}$ par rapport à $\frac{ek_yA}{c}$. En effet, si H est le champ appliqué, $A \leqslant H\lambda$ et $\frac{e^2A^2}{c^2} \Big/ \frac{ek_yA}{c} \leqslant \frac{H}{H_c}\frac{1}{k_y\xi}$ (Nous avons utilisé la rela-

tion $H_c = \frac{\Phi_0}{2\pi\sqrt{2\lambda\xi}}$). Pour $H = H_s = \frac{1}{2^{1/4}\sqrt{\kappa}}$, ce rapport est inférieur à $\frac{1}{k_y\sqrt{\lambda\xi}}$. On peut donc négliger $\frac{e^2A^2}{c^2}$, sauf dans un très petit domaine de valeurs de $\frac{k_y}{k_F}$ $\left(\text{typiquement } \frac{k_y}{k_F} < 10^{-3}\right)$ que nous négligerons aussi dans le calcul de densité d'états. L'équation (II.5) devient alors :

$$(E - \sigma_z\xi_{ki})\widehat{g}_i^{(\eta)} = -i\eta\frac{k_{xi}}{m}\sigma_z\frac{d\widehat{g}_i^{(\eta)}}{dx} - \frac{ek_y}{mc}A(x)\widehat{g}_i^{(\eta)} + \sigma_x\Delta\widehat{g}_i^{(\eta)}. \quad \text{(II.6)}$$

Nous choisirons comme condition à imposer aux fonctions d'onde à la surface ($x = 0$) (supposée parfaitement réfléchissante) $\frac{d\widehat{f}}{dx} = 0$ (En fait toute condition mixte de Cauchy du type $\frac{d\widehat{f}}{dx} = \alpha\widehat{f}$ conduirait aux mêmes résultats). En négligeant des termes d'ordre $\frac{1}{k_F\xi}$, cette condition s'écrit

$$\widehat{g}_1^{(+)}(0) + \widehat{g}_2^{(+)}(0) = -\widehat{g}_1^{(-)}(0) - \widehat{g}_2^{(-)}(0). \quad \text{(II.7)}$$

On résout (II.6) en utilisant l'approximation suivante :

1) *pour* $x \gg \lambda$ on prend $A(x) = 0$.

La solution est simplement proportionnelle à la solution BCS, soit, au point $x = l$

$$\widehat{g}_{l1}^{(+)} = \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix}\alpha_1 \quad \widehat{g}_{l2}^{(+)} = \begin{pmatrix} v_k \\ u_k \end{pmatrix}\alpha_2 \quad \widehat{g}_{l1}^{(-)} = \begin{pmatrix} u_k \\ v_k \end{pmatrix}\beta_1 \quad \widehat{g}_{l2}^{(-)} = \begin{pmatrix} v_k \\ u_k \end{pmatrix}\beta_2 \quad \text{(II.8)}$$

où

$$u_k^2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\xi_k}{\varepsilon_k}\right) \qquad v_k^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\xi_k}{\varepsilon_k}\right) \qquad \varepsilon_k = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}$$

α_1, α_2, β_1 et β_2 sont des constantes à déterminer;

2) *pour* $x \ll \xi$ on peut supposer que $\widehat{g}$ varie peu entre le point x et la surface ($x = 0$), donc intégrer l'équation (II.6) entre ces deux points. Si on choisit un point $x = l$ tel que $\lambda \ll l \ll \xi$, on peut raccorder en ce

point la solution de courte distance et la solution de longue distance (II.8). On obtient pour la condition de raccordement

$$-i\eta\frac{k_{xl}}{m}\sigma_z[\widehat{g_i}^{(\eta)}(0)-\widehat{g_i}^{(\eta)}(l)]=(\mathrm{E}-\sigma_z\xi_{ki})\widehat{g_i}^{(\eta)}(l)\int_l^0 dx-\sigma_x\Delta\widehat{g_i}^{(\eta)}(l)\int_l^0 dx + \frac{ek_y}{mc}\widehat{g_i}^{(\eta)}(l)\int_l^0 \mathrm{A}(x)dx. \tag{II.9}$$

Comme $\widehat{g_i}^{(\eta)}(l)$ est solution d'une équation du type BCS, les deux premiers termes du membre de droite de (II.9) s'annulent. De plus, puisque $l \gg \lambda$, on peut remplacer

$$\int_l^0 \mathrm{A}(x)dx \qquad \text{par} \qquad \int_\infty^0 \mathrm{A}dx \simeq -\lambda\mathrm{A}(0)$$

(II.9) devient

$$\widehat{g_i}^{(\eta)}(0)-\widehat{g_i}^{(\eta)}(l)=-i\eta\frac{ek_y}{ck_{xl}}\sigma_z\int_0^\infty \mathrm{A}(x)dx\widehat{g_i}^{(\eta)}(l) \tag{II.10}$$

ou

$$\widehat{g_i}^{(\eta)}(0)=\widehat{g_i}^{(\eta)}(l)[1-i\eta\sigma_z\mathrm{B}_i] \tag{II.11}$$

$$\mathrm{B}_i=\frac{ek_y}{ck_{xl}}\int_0^\infty \mathrm{A}(x)dx.$$

On s'intéresse, comme toujours, au domaine d'énergie où la densité d'états du supraconducteur est très différente de celle du métal normal. Dans cette région $|\xi_{ki}|$ est comparable à Δ donc, à des termes de l'ordre de $\frac{1}{k_F\xi}$ près, on peut prendre dans l'expression de B_i $k_{x1}=k_{x2}\sim k_F$, $k_y\sim k_F$. Cette approximation est suffisante pour déterminer l'ordre de grandeur de l'effet du champ. On obtient ainsi $\mathrm{B}_i=\mathrm{B}\sim\kappa\frac{\mathrm{H}}{\mathrm{H}_c}$. En utilisant (II.8), l'équation (II.11) s'écrit :

$$\widehat{g_1}^{(+)}(0)=\begin{pmatrix}(1-i\mathrm{B})u_k\\(1+i\mathrm{B})v_k\end{pmatrix}\alpha_1 \qquad \widehat{g_2}^{(+)}(0)=\begin{pmatrix}(1-i\mathrm{B})v_k\\(1+i\mathrm{B})u_k\end{pmatrix}\alpha_2$$

$$\widehat{g_1}^{(-)}(0)=\begin{pmatrix}(1+i\mathrm{B})u_k\\(1-i\mathrm{B})v_k\end{pmatrix}\beta_1 \qquad \widehat{g_2}^{(-)}(0)=\begin{pmatrix}(1+i\mathrm{B})v_k\\(1-i\mathrm{B})u_k\end{pmatrix}\beta_2. \tag{II.12}$$

La condition de pente nulle à la surface (II.7) devient ainsi

$$\begin{aligned}(1-i\mathrm{B})[\alpha_1u_k+\alpha_2v_k]+(1+i\mathrm{B})[\beta_1u_k+\beta_2v_k]=0\\(1+i\mathrm{B})[\alpha_1v_k+\alpha_2u_k]+(1-i\mathrm{B})[\beta_1v_k+\beta_2u_k]=0.\end{aligned} \tag{II.13}$$

On doit de plus imposer aux solutions une condition de normalisation qui s'écrit $|\alpha_1|^2 + |\alpha_2|^2 + |\beta_1|^2 + |\beta_2|^2 = 1$. Le système (II.13) a alors deux solutions indépendantes (orthogonales) $(\alpha_1' \alpha_2' \ldots)$ et $(\alpha_1'' \alpha_2'' \ldots)$ qui satisfont à

$$\begin{aligned} |\alpha_1'|^2 + |\alpha_2'|^2 + |\beta_1'|^2 + |\beta_2'|^2 &= 1 \\ |\alpha_1''|^2 + |\alpha_2''|^2 + |\beta_1''|^2 + |\beta_2''|^2 &= 1 \\ \alpha_1'^* \alpha_1'' + \ldots + \beta_2'^* \beta_2'' &= 0 \end{aligned} \qquad \text{(II.14)}$$

et qui sont entièrement déterminées.

La densité d'états *à la surface* du supraconducteur est

$$\rho(E) = \sum_{\substack{k_x > 0 \\ k_y, k_z \\ (\xi_k > 0)}} \sum_{\lambda} |(1 + iB)(\alpha_1 v_k + \alpha_2 u_k) - (1 - iB)(\beta_1 v_k + \beta_2 u_k)|^2 \, \delta(E - \varepsilon_k) \qquad \text{(II.15)}$$

λ est un indice qui décrit les deux solutions $(\alpha_1' \ldots)$ et $(\alpha_1'' \ldots)$ de (II.13) et (II.14). En utilisant la condition aux limites (II.13), et en passant à la variable ξ_k, puis en intégrant, on obtient :

$$\rho(E) = \rho_{BCS}(E) \frac{1}{2} \sum_{\lambda} (1 + B^2)$$
$$[|\alpha_1 u + \alpha_2 v|^2 + |\alpha_1 v + \alpha_2 u|^2 + |\beta_1 v + \beta_2 u|^2 + |\beta_1 u + \beta_2 v|^2] \qquad \text{(II.16)}$$

avec

$$\rho_{BCS} = N(0) \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}$$

$$u^2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}{E}\right) \qquad v^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\sqrt{E^2 - \Delta^{2'}}}{E}\right).$$

Soit encore, en développant (II.16) et en utilisant les conditions de normalisation (II.14)

$$\rho(E)/\rho_{BCS}(E) = (1 + B^2)\left\{1 + uv \sum_{\lambda}' [\alpha_1 \alpha_2^* + \alpha_2 \alpha_1^* + \beta_1 \beta_2^* + \beta_2 \beta_1^*]\right\} \qquad \text{(II.17)}$$

On peut calculer l'expression entre crochets dans (II.17) à partir de (II.13) et (II.14), et finalement, en se bornant au second ordre en B

$$\frac{\rho(E)}{\rho_{BCS}(E)} = (1 + B^2)\left(1 - \frac{4B^2\Delta^2}{E^2 - \Delta^2 + 4B^2E^2}\right)$$
$$\simeq 1 + B^2\left(1 - \frac{4\Delta^2}{E^2 - \Delta^2 + 4B^2E^2}\right). \qquad \text{(II.18)}$$

Le champ maximum de surchauffe (au moins avec une pénétration du champ ayant la structure que nous supposons ici) est $H_s = H_c/2^{1/4}\sqrt{\kappa}$. Donc la valeur maximum de B est, en ordre de grandeur, donnée par

$$B_{max}^2 \simeq \kappa^3 \left(\frac{H}{H_c}\right)^2 = \frac{\kappa}{\sqrt{2}} \ll 1.$$

Même en champ fort, la variation relative de densité d'états est en général très petite (de l'ordre de κ ou plus faible). Elle n'est importante qu'à des énergies extrêmement voisines de Δ $\left(\frac{E}{\Delta} - 1 \leqslant \kappa \text{ si } H = H_s\right)$. En pratique on ne pourrait explorer ce domaine avec précision que par des expériences d'effet tunnel à une température très basse $T \ll \kappa\Delta(T = 0)$.

II.2 Effet de la distorsion du paramètre d'ordre.

Cet effet ne peut être important que dans la région de surchauffe. Au voisinage de H_s, la situation est celle de la figure 8. Sur une épaisseur de l'ordre de $\xi(T)$ le paramètre d'ordre est notablement abaissé. Ainsi, on peut penser, par analogie avec le cas d'une ligne de vortex, qu'il existe des excitations dans le domaine d'énergie $\Delta_0 < E < \Delta_\infty$. Si elles existent, ces excitations sont localisées au voisinage de la surface.

Pour celles qui ont une extension $d \gg \lambda(T)$, il faudrait faire un calcul analogue au précédent (chercher la solution en champ nul dans la région $x \gg \lambda(T)$ et supposer que l'enveloppe de la fonction d'onde varie peu sur $\lambda(T)$). Mais, pour $H \simeq H_s$, $\Delta_0 \simeq 0{,}7\Delta_\infty$. Pour ce domaine de valeurs du champ l'effet de la distorsion du paramètre d'ordre est donc d'ordre 0 en κ. Par contre nous avons vu que l'effet de champ est d'ordre $B^2 \sim \kappa \ll 1$. Nous le négligerons donc, en nous limitant au domaine $H \sim H_s$.

Nous cherchons à résoudre l'équation :

$$E\hat{f} = \sigma_z\left[\frac{p^2}{2m} - E_F\right]\hat{f} + \sigma_x\Delta(x)\hat{f} \qquad \text{(II.19)}$$

$\Delta(x)$ (fig. 8) croît avec x. Pour x petit [$x < \lambda(T)$] il croît à peu près paraboliquement. Quand $x > \lambda(T)$ il tend vers sa valeur d'équilibre en champ nul comme Δ_∞ th $\left(\frac{x - x_0}{\xi\sqrt{2}}\right)$ (x_0 est une « longueur d'extrapolation » qu'on déterminerait en raccordant les solutions dans les deux régions). Les excitations étendues sur $d \gg \lambda(T)$ sont très peu sensibles à la forme exacte de

$\Delta(x)$ dans la région $x < \lambda(T) \ll d$, aussi prendrons-nous pour $\Delta(x)$ la forme approchée $\Delta(x) = \Delta_\infty \operatorname{th} \dfrac{x - x_0}{\xi\sqrt{2}}$ dans tout le supraconducteur. x_0 est maintenant défini par la condition

$$\operatorname{th} \frac{x_0}{\xi\sqrt{2}} = -\frac{\Delta_0}{\Delta_\infty}$$

(De plus nous verrons que les résultats dépendent très peu de la forme détaillée que l'on choisit pour $\Delta(x)$, au moins pour les énergies pas trop élevées).

Nous cherchons les solutions de basse énergie de (II.19) sous la forme :

$$\hat{f} = e^{ik_y y + ik_z z}\left[e^{ik_x x}\hat{g}_1(x) + e^{-ik_x x}\hat{g}_2(x)\right]$$

avec : (II.20)

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k_F^2$$

Nous posons $k_x = k_F \cos\theta$ $(0 \leqslant \theta \leqslant \pi/2)$.

$\hat{g}_1(x)$ est solution de l'équation :

$$E\hat{g}_1 = \sigma_z\left[-\frac{1}{2m}\frac{d^2}{dx^2} - \frac{ik_x}{m}\frac{d}{dx}\right]\hat{g}_1 + \sigma_x\Delta(x)\hat{g}_1. \qquad \text{(II.21)}$$

Nous cherchons des solutions d'extension d comparable à ξ. Donc

$$\left|\frac{d^2\hat{g}}{dx^2}\middle/ k_x\frac{d\hat{g}}{dx}\right| \sim \frac{1}{k_x\xi}.$$

La dérivée seconde est négligeable si $\dfrac{k_x}{k_F} \gg \dfrac{1}{k_F\xi}$ ($\sim 10^{-3}$ à 10^{-4}). Nous allons nous intéresser seulement aux valeurs de k_x qui satisfont à cette inégalité (qui n'exclut qu'un domaine très petit de valeurs de k_x). Nous cherchons $\hat{g}_1$ comme solution de

$$E\hat{g}_1 = -i\sigma_z\frac{k_x}{m}\frac{d\hat{g}_1}{dx} + \sigma_x\Delta(x)\hat{g}_1. \qquad \text{(II.22)}$$

La condition de réflexion spéculaire sur la surface s'écrit $\left.\dfrac{d\hat{f}}{dx}\right|_{x=0} = 0$ ou $\left(\text{à des termes d'ordre } \dfrac{1}{k_x\xi} \text{ près}\right)$

$$\hat{g}_1(0) - \hat{g}_2(0) = 0. \qquad \text{(II.23)}$$

Comme nous ne connaissons pas de solution exacte de l'équation (II.22) nous allons chercher à la résoudre dans l'approximation semi-classique. Elle consiste à écrire que $\widehat{g}_1$ a en chaque point x_1 la même valeur que si le paramètre d'ordre était constant dans l'espace et égal à $\Delta(x_1)$. Nous posons donc :

$$\widehat{g}_{1\eta}(x) = \widehat{h}_{1\eta}(x) e^{\frac{im}{k_x}\eta\int^x \sqrt{E^2-\Delta^2(x')}dx'} \qquad (\eta = \pm 1) \qquad \text{(II.24)}$$

$\widehat{h}_{1\eta}$ doit satisfaire à l'équation :

$$E\widehat{h}_{1\eta} = \sigma_z\left[-\frac{ik_x}{m}\frac{d\widehat{h}_{1\eta}}{dx} + \eta\sqrt{E^2-\Delta^2(x)}\,\widehat{h}_{1\eta}\right] + \sigma_x\Delta(x)\widehat{h}_{1\eta}. \qquad \text{(II.25)}$$

On peut négliger dans (II.25) le terme $\frac{d\widehat{h}_{1\eta}}{dx}$ si $\frac{k_x}{m}\cdot\frac{d\widehat{h}_{1\eta}}{dx} \ll \Delta_0\widehat{h}_{1\eta}$, soit en ordre de grandeur $\frac{k_x}{m\xi} \ll \Delta_0$ ou $k_x \ll k_F$. Ces inégalités supposent que E n'est pas trop voisin de Δ_0. Nous verrons à la fin du calcul que cette condition est automatiquement remplie si $k_x \ll k_F$. Dans ce cas $\left(\frac{1}{\xi} \ll k_x \ll k_F\right)$, le calcul semi-classique est valable, et

$$\widehat{g}_1 = \exp\left[i\eta\frac{m}{k_x}\int^x \sqrt{E^2-\Delta^2(x')}dx'\right]\begin{pmatrix}u_\eta(x)\\ v_\eta(x)\end{pmatrix}$$

$$u_\eta^2 = \frac{1}{2}\left(1+\eta\frac{\sqrt{E^2-\Delta^2(x)}}{E}\right) \qquad \text{(II.26)}$$

$$v_\eta^2 = \frac{1}{2}\left(1-\eta\frac{\sqrt{E^2-\Delta^2(x)}}{E}\right).$$

Nous définissons un point tournant x_1 par

$$E = \Delta(x_1).$$

Le point tournant existe réellement puisque nous cherchons des excitations d'énergie comprise entre Δ_0 et Δ_∞.

— Pour $x < x_1$ $\quad E > \Delta(x)$ et $\widehat{g}_1 = \alpha_+\widehat{g}_{1+} + \alpha_-\widehat{g}_{1-}$.

— Pour $x > x_1$ $\quad E < \Delta(x)$ $\quad \widehat{g}_1$ est proportionnelle à $e^{-\frac{m}{k_x}\int^x \sqrt{\Delta^2(x')-E^2}dx'}$.

Evidemment l'approximation semi-classique n'est pas valable au voisinage

du point tournant. Dans cette région on prend pour $\Delta(x)$ la forme approchée linéaire habituelle.

$$\Delta(x \simeq x_1) = E + \Delta' x.$$

L'équation (II.22) se résout alors exactement. On raccorde cette solution exacte à la solution semi-classique de part et d'autre du point tournant. Le raccord dans la région interdite classiquement se fait automatiquement. Dans la région $x < x_1$ la condition de raccord impose que $\widehat{g_1}$ soit de la forme :

$$\widehat{g_1} = \lambda\left[\begin{pmatrix} u_+ \\ v_+ \end{pmatrix} e^{\frac{im}{k_x}\int_{x_1}^{x}\sqrt{E^2-\Delta^2(x')}dx'} - i\begin{pmatrix} v_+ \\ u_+ \end{pmatrix} e^{-\frac{im}{k_x}\int_{x_1}^{x}\sqrt{E^2-\Delta^2(x')}dx'}\right]$$

Un calcul analogue fait en changeant k_x en $(-k_x)$ donne pour $\widehat{g_2}$

$$\widehat{g_2} = \mu\left[\begin{pmatrix} v_+ \\ u_+ \end{pmatrix} e^{\frac{im}{k_x}\int_{x_1}^{x}\sqrt{E^2-\Delta^2(x')}dx'} - i\begin{pmatrix} u^+ \\ v_+ \end{pmatrix} e^{-\frac{im}{k_x}\int_{x_1}^{x}\sqrt{E^2-\Delta^2(x')}dx'}\right]. \quad \text{(II.27)}$$

Il faut enfin que $\widehat{g_1}$ et $\widehat{g_2}$ satisfassent à la condition aux limites à la surface $\widehat{g_1}(0) = \widehat{g_2}(0)$. Cette condition est satisfaite si :

$$\cos\left[\frac{2m}{k_x}\cdot\int_{x_1}^{0}\sqrt{E^2-\Delta^2(x')}dx'\right] = 0 \quad \text{(II.28)}$$

(Nous avons tenu compte ici de ce que ces calculs ne sont valables que si E est nettement supérieure à Δ_0, donc $u_+ \simeq 1$, $v_+ \simeq 0$). Le spectre est donc donné par

$$\int_0^{x_1}\sqrt{E^2-\Delta^2(x')}dx' = (2N+1)\frac{\pi k_F \cos\theta}{4m} \quad \text{(II.29)}$$

N est un entier $\geqslant 0$, $\cos\theta = \dfrac{k_x}{k_F}$.

Le niveau le plus bas correspond à $N = 0$. Pour ce niveau l'énergie n'est pas très élevée ($E \ll \Delta_\infty$), donc x_1 est petit devant ξ, et on peut évaluer l'intégrale dans (II.29) en prenant :

$$\Delta(x) = \Delta_0 + px \qquad p = \left.\frac{d\Delta}{dx}\right|_{x=0} \simeq \frac{\Delta_\infty - \Delta_0}{\xi}.$$

On obtient ainsi

$$E \simeq \Delta_0\left[1 + \left(\frac{\pi k_F p}{4m}\frac{\cos\theta}{\Delta_0^2\sqrt{2}}\right)^{2/3}\right] \quad \text{(II.30)}$$

ou, en ordre de grandeur

$$E \sim \Delta_0 \left[1 + \left(\frac{k_x}{k_F} \right)^{2/3} \right] \qquad \text{(II.31)}$$

Enfin nous avons fait à partir de (II.22) un calcul variationnel de l'énergie, avec une fonction d'essai de la forme 1/ch (x/d), dans le même domaine d'énergie que pour le calcul semi-classique. Il donne une énergie du même ordre de grandeur que (II.31).

L'expression (II.27) n'est pas valable quand $\frac{k_x}{k_F} < \frac{1}{k_F \xi}$, donc ne nous permet pas d'obtenir le seuil des énergies d'excitation. De Gennes [9] a montré par un argument variationnel que, pour un matériau pur avec réflexion spéculaire sur la surface en l'absence de champ magnétique, quand $\Delta(x)$ a un minimum Δ_0 la largeur de la bande interdite dans le spectre est très voisine de Δ_0. Les excitations les plus basses en énergie sont celles pour lesquelles $\cos \theta \simeq 0$ (toute la propagation se fait dans le plan yOz). Elles ont une très petite extension dans la direction x : $d \sim (a\xi^2)^{1/3}$, a étant la distance interatomique.

Pour ces excitations on ne peut donc plus séparer les effets du champ et de la distorsion de paramètre d'ordre, ni utiliser les approximations ($k_x \xi \gg 1$, $\varepsilon \gg \Delta_0$) que nous avons faites jusqu'ici. On peut par contre considérer qu'elles s'étendent dans une région ($d \lesssim \lambda(T)$) où on peut prendre $A(x) \simeq$ constante. L'effet du champ est alors le même que celui d'un courant

$$j = nev_s = n \frac{2e^2 A(0)}{mc} .$$

En étendant l'argument de de Gennes, on trouve que le gap doit maintenant être de l'ordre de $\Delta_0 - \alpha p_F v_s$ (α étant un coefficient numérique ~ 1) [16]. On s'attend alors à observer une « queue » de densité d'états, pour $\varepsilon \sim \Delta_0$, due à ces excitations. Cet effet n'est probablement pas visible. En effet :

— ces états correspondent à $k_x \ll \frac{1}{\xi}$, donc sont très peu nombreux, la densité d'états correspondante est petite (elle contient un facteur $1/k_F \xi$);

— la réflexion sur la surface n'est jamais parfaitement spéculaire. La réflexion diffuse mélange des états ayant des valeurs différents de k_x.

Dans ce mélange le poids des états $k_x \ll 1/\xi$ est d'ordre $1/k_F \xi \ll 1$,

---

[16] Le calcul variationnel dans ce cas n'est pas assez précis pour qu'on connaisse la valeur ni le signe de α.

donc ils se mélangent fortement avec les états plus étendus et sont certainement détruits par la réflexion diffuse. Par contre, les états ayant $k_x \gg \frac{1}{\xi}$ se mélangent surtout avec des états de structure analogue et devraient être moins sensibles à la nature exacte de la réflexion.

Nous ne calculons donc que la densité des états d'extension $d \gg \lambda(T)$, qui doit nous donner au moins une forme approchée de la densité vraie mesurable par effet tunnel.

La densité d'états est définie à partir de la fonction de Green du système par

$$\rho(E, r) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{r}, E) = \sum_n |u_n(\underset{\sim}{r})|^2 \delta(E - E_n)$$

(l'indice n numérote les différents états). Nous obtenons, en utilisant (II.30) et (II.27), avec des amplitudes de Bogoliubons normalisées

$$|u_n(0)|^2 \simeq \frac{1}{x_1} \simeq \frac{p}{\varepsilon - \Delta_0}$$

$$\rho(E, x = 0) = N(0) \left(1 + \frac{\Delta_0}{E}\right) \left(\frac{E}{\Delta_0} - 1\right) \frac{3}{\pi} \frac{16 m^2 \Delta_0^2}{k_F p} \qquad \text{(II.32)}$$

En ordre de grandeur

$$\rho(E, x = 0) \sim N(0) \frac{\Delta_0}{\Delta_\infty - \Delta_0} \left(\frac{E}{\Delta_0} - 1\right) \sim N(0) \left(\frac{E}{\Delta_0} - 1\right)$$

A basse énergie ($E \sim \Delta_0$) la densité d'états est linéaire. C'est sans doute ce départ linéaire et la valeur du gap qui devraient être le mieux observables expérimentalement.

Enfin nous n'avons obtenu la densité d'états à la surface que pour les énergies assez inférieures à Δ_∞. Pour $E \sim \Delta_\infty$ la forme (II.30) du spectre n'est pas valable (elle suppose qu'on peut assimiler $\Delta(x)$ à une droite pour $x < x_1$, ce qui est une approximation raisonnable quand $x_1 \leqslant \xi$). On peut simplement prévoir que $\rho(E = \Delta_\infty)$ doit être finie même à température nulle, mais cet effet est masqué par les effets de température.

En conclusion, il semble que la densité d'états « anormale » dans la région $0{,}7\ \Delta_\infty < E < \Delta_\infty$ soit assez grande pour être observable, au moins quand le champ est voisin du champ de surchauffe. On aurait ainsi un moyen de mesurer H_s en étudiant les courbes d'intensité tunnel. La difficulté expérimentale est pour l'instant de réaliser l'état métastable $H_c < H < H_s$. Comme la surchauffe est difficile à observer en régime stationnaire il faudrait probablement faire ces mesures d'intensité tunnel en régime transitoire.

III. — ÉTUDE D'UN ALLIAGE « SALE » A IMPURETÉS NON MAGNÉTIQUES : PARAMÈTRE D'ORDRE ET TEMPÉRATURE DE TRANSITION

On trouve expérimentalement [*39*] que la température de transition T_c d'un alliage supraconducteur à impuretés non magnétiques varie avec la concentration c en impuretés. T_{c0} étant la température de transition du solvant pur, typiquement $T_{c0} - T_c \sim 1/10^{o}$ K pour $c \sim 1$ %. Nous représentons (fig. 9) $T_c(c)$ pour plusieurs alliages à base d'aluminium. Nous appelons l le libre parcours moyen électronique dans l'alliage, proportionnel à c pour les alliages dilués. $\xi_0 = \left(\frac{0{,}18\, v_F}{T_{c0}}\right)$ est la longueur de cohérence du solvant pur.

Les résultats expérimentaux prouvent que :

— aux très faibles concentrations ($l > \xi_0$), pour un même solvant T_c est fonction uniquement du rapport l/ξ_0 et décroît quand la concentration augmente [*40*]. Comme ξ_0 est, pour les supraconducteurs purs de 1re espèce, au moins de l'ordre de 1 000 Å (elle atteint environ 1,6 μ dans l'aluminium), ce domaine correspond à des concentrations d'impuretés inférieures à 0,1 % environ,

— aux concentrations plus fortes ($l < \xi_0$) $T_c(c)$ devient à peu près linéaire [*39*]. Dans cette région T_c n'est plus, pour un même solvant, une fonction universelle de l/ξ_0.

Plusieurs effets doivent intervenir dans cette variation de T_c :

1) Le supraconducteur pur a une surface de Fermi anisotrope ; par conséquent le seuil d'énergie $\Delta_{\vec{p}}$, correspondant à une paire $[\vec{p}, -\vec{p}]$ (avec $|\vec{p}| \sim p_F$) dépend de la position de $\vec{p}$ sur la surface de Fermi. Quand on introduit des impuretés, la diffusion mélange la paire $(\vec{p}, -\vec{p})$ avec les autres paires $(\vec{p'}, -\vec{p'})$ ($|\vec{p'}| \sim p_F$), l'anisotropie est fortement réduite quand un électron subit au moins une collision sur une distance ξ_0, puisque ξ_0 est la portée des corrélations de position dans le supraconducteur. Donc, qualitativement, l'effet de destruction d'anisotropie doit se saturer pour $l \sim \xi_0$. L'importance de cet effet a été soulignée en premier par Anderson [*41*]. Plusieurs auteurs en ont fait le calcul détaillé [*42*], leurs résultats décrivent très bien la partie $l > \xi_0$ des courbes $T_c(c)$. Pour $l \ll \xi_0$ ils trouvent

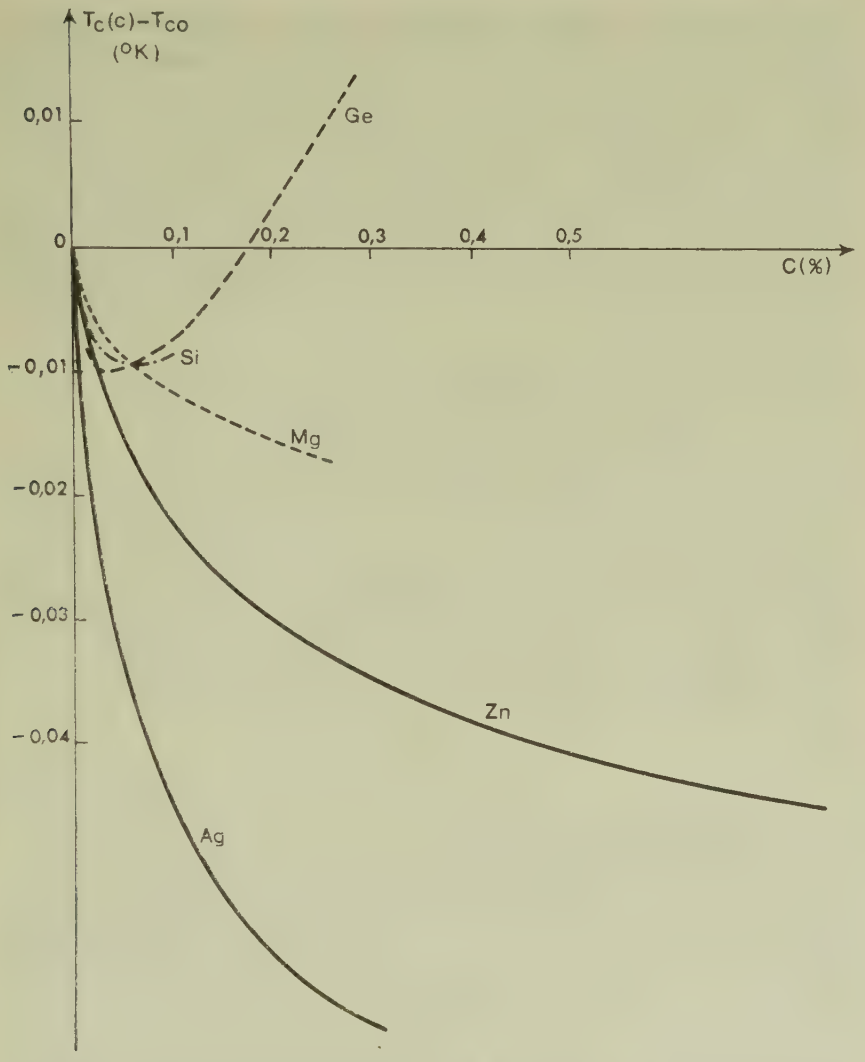

FIG. 9. — Température critique d'alliages d'aluminium ($T_{c0} = 1{,}2°$ K est la température critique de l'aluminium) (d'après CHANIN *et al.* [*39-2*]).

que l'abaissement de température critique dû à la suppression de l'anisotropie ne varie plus que lentement en fonction du libre parcours moyen

$$\frac{T_c - T_{c0}}{T_{c0}} \simeq \lambda \operatorname{Log}\left(2\pi \frac{l T_c}{v_F}\right) \sim \lambda \operatorname{Log} \frac{2l}{\xi_0} \qquad \left(\frac{2\pi l T_c}{v_F} < 1\right)$$

(λ est un paramètre qui caractérise l'anisotropie du solvant).

2) Dans un métal normal, une impureté perturbe la densité électronique dans son voisinage. A partir d'environ une distance interatomique l'écran de charge est à peu près réalisé ; au-delà, la variation de densité électronique décroît comme $\frac{\cos 2k_F r}{r^3}$ [43]. Dans un supraconducteur la constante diélectrique statique $\varepsilon(q)$ est à peu près la même que celle du métal normal pour $q > 1/\xi_0$ [44]. La distorsion de densité électronique à des distances de l'impureté très inférieures à ξ_0 est donc la même que dans l'état normal. En outre le spectre des phonons est modifié au voisinage de l'impureté. Au total on s'attend à :

a) une modification de la densité d'états au niveau de Fermi,
b) une modification des interactions entre électrons.

Les effets (*a*) et (*b*) réagissent tous les deux sur la température de transition, comme on l'observe expérimentalement : les distorsions de densité électronique dépendent de la différence de valence z entre soluté et solvant. Il en est de même pour $T_c(c)$ quand $l < \xi_0$. Par exemple pour Ge et Si dissous dans Al ($z = +1$) dans ce domaine de concentration, T croît avec c [39]. Au contraire, si les impuretés ont une valence inférieure à celle de l'aluminium, T_c décroît quand la concentration augmente.

La température de transition du solvant est donnée par BCS [1]

$$T_{c0} = 1{,}14\,\omega_D e^{-\frac{1}{VN(0)}} \qquad \text{(III.1)}$$

ω_D est sa fréquence de Debye, N(0) sa densité d'états au niveau de Fermi, V la force de l'interaction attractive.

Une prescription simple, fondée sur l'approximation des bandes rigides, pour tenir compte de (*a*), consiste à écrire qu'on obtient la température de transition de l'alliage en remplaçant dans (III.1) N(0) par la densité d'états *moyenne* au niveau de Fermi dans l'alliage, $\bar{N}$. On obtient ainsi une variation $T_c = T_c - T_{c0}$ linéaire en concentration (quand $c \ll 1$), en accord qualitatif raisonnable avec les expériences : la pente $\frac{\delta T_c}{c}$ dans la région linéaire a en général le bon signe.

Dans ce chapitre nous allons discuter l'effet (*a*) plus en détail et obtenir une formule plus raffinée pour la température de transition. Par contre, nous négligeons complètement l'effet (*b*). Il n'y a aucun motif logique pour négliger (*b*); il se trouve seulement que les modifications de l'interaction font intervenir des mécanismes très complexes, sur lesquels il est difficile de faire des prédictions sérieuses à l'heure actuelle. Nous verrons en parti-

culier que l'effet (*a*) est associé à des modifications locales du paramètre d'ordre près d'une impureté.

Nous nous plaçons, pour étudier les « effets de valence », dans le cas des alliages « sales » ($l \ll \xi_0$), où les effets d'anisotropie ont à peu près complètement disparu. On peut décrire l'interaction électron-électron dans le solvant pur comme une interaction ponctuelle, mais retardée dans le temps. On décrit le retard par l'approximation de BCS

$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -V\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ $(V > 0)$ si les électrons intéressés ont une énergie E telle que $| E - E_F | < \omega_D$,

$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$ en dehors de cette bande d'énergie.

III.1 Température critique d'un alliage sale.

Les équations de Bogoliubov pour ce problème s'écrivent

$$\begin{aligned} \varepsilon_n \underset{\sim}{u_n}(r) &= T\underset{\sim}{u_n}(r) + \Delta(r)\underset{\sim}{v_n}(r) \\ \varepsilon_n \underset{\sim}{v_n}(r) &= -T\underset{\sim}{v_n}(r) + \Delta(r)\underset{\sim}{u_n}(r) \end{aligned} \qquad \text{(III.2)}$$

T contient l'énergie cinétique et l'énergie potentielle à un électron

$$T = -\frac{1}{2m}\nabla^2 + \underset{\sim}{U}(r) - E_F \qquad \text{(III.3)}$$

$\underset{\sim}{U}(r)$ est le potentiel des impuretés.

Le paramètre d'ordre $\Delta(r)$ qu'on peut supposer réel puisque le système ne contient pas de courant ni de champ magnétique doit satisfaire à la condition de self-consistence ([17])

$$\Delta(r) = V \sum_n \underset{\sim}{u_n}(r)\underset{\sim}{v_n^*}(r)[1 - 2f(\varepsilon_n)] \qquad \text{(III.4)}$$

Le potentiel de Hartree des impuretés $U(r)$ doit aussi être déterminé de façon self-consistente (tenant compte de la répartition de densité électronique). Comme nous l'avons noté plus haut, les calculs de constante diélectrique de Hurault [*44*] montrent que la répartition de densité électronique

([17]) Etant donné la forme tronquée en énergie de l'interaction électron-électron, la somme dans (III.4) est restreinte aux états d'énergie ε_n telle que $| \varepsilon_n | < \omega_D$. Comme dans le calcul original de BCS, il suffit de tenir compte de cette condition dans les termes qui divergent à haute énergie, la correction aux termes convergents étant d'ordre $\omega_D/E_F \ll 1$.

autour de l'impureté est pratiquement la même que dans le métal normal jusqu'à une distance d'ordre ξ_0 très supérieure au rayon d'écran a (ξ_0/a est typiquement de l'ordre de 500). On peut donc, à une bonne approximation, déterminer $U(r)$ en étudiant le métal normal, en utilisant en particulier la règle de Friedel [*43*] dans le cas d'impuretés diluées.

La construction d'une solution $\Delta(r)$ self-consistente est en général un problème très difficile. Plusieurs solutions ont été proposées :

a) la méthode utilisée par Suhl *et al.* [*45*] revient à écrire la condition (III.4) en un point seulement (au centre de l'impureté). Il est difficile d'estimer sa précision ([18]),

b) récemment Fetter [*46*] a écrit la solution formelle du problème à une impureté, sous forme d'un développement en ondes partielles. Cependant dans le traitement détaillé de modèles précis de potentiel d'impureté les les fonctions $u_n(r)$ et $v_n(r)$ sont calculées en prenant pour le paramètre d'ordre sa valeur (constante dans l'espace) en l'absence d'impuretés, la self-consistence n'est donc pas du tout réalisée. L'équation (III.4) donne alors une forme de $\Delta(r)$ qui, n'étant pas self-consistente, n'a pas le comportement attendu (décroissance en $1/r$ comme nous le montrons plus loin) à $T = T_c$ et à grande distance de l'impureté. Ceci jette certains doutes sur la validité des approximations faites,

c) dans la méthode d'Anderson [*41*], et d'Abrikosov et Gorkov [*8*] [*47*], $\Delta(r)$ est remplacé par sa moyenne spatiale $\overline{\Delta}$; les fonctions $u_n(r)$ et $v_n(r)$ sont alors simplement proportionnelles aux fonctions d'onde $w_n(r)$ à un électron de l'alliage normal (qui sont fonctions propres de T). On décrit l'état supraconducteur en formant des paires à partir des états $w_n(r)$ et $\widetilde{w_n(r)}$, $\tilde{w}$ étant l'état qui se déduit de w par renversement du sens du temps ([19]) (Dans le cas d'une seule impureté, par exemple, w et $\tilde{w}$ seraient de la forme $w_n(r) = f_k(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ et $\widetilde{w_n(r)} = f_k(r)Y_{l\,-m}(\theta, \varphi)$). De plus dans cette approxi-

([18]) Une condition écrite en un point seulement peut être insuffisante : par exemple il peut arriver que la variation de densité de niveaux par unité de volume et d'énergie créée par l'impureté en son centre $N_{(r=0)}$ et la charge totale déplacée par unité d'énergie δN_{tot} soient de signe contraire.

([19]) Comme nous étudions des impuretés non magnétiques, T commute avec l'opérateur renversement du sens du temps K, et w et $\tilde{w}$ sont associés à la même valeur propre de T. C'est ce qui permet de former des paires à partir de ces états. Par contre, si les impuretés sont magnétiques, ce raisonnement n'est plus valable, la structure du supraconducteur est alors profondément modifiée. En particulier il existe alors un domaine de supraconductivité sans bande interdite [*48*].

mation on néglige la différence entre la densité d'états au niveau de Fermi du métal pur N(0) et celle de l'alliage $\bar{N}$. On trouve alors que la température critique et la largeur de la bande interdite sont les mêmes pour le métal pur et l'alliage (théorème d'Anderson).

Nous allons voir qu'il existe un état d'énergie plus basse dans lequel les paires sont formées à partir d'états individuels un peu différents des $w_n(r)$. Cet effet est important lorsque les impuretés ont une structure très différente de celle de la matrice donnant lieu à des perturbations fortes,

d) il existe un cas dans lequel on peut remplacer (III.4) par une équation de self-consistence explicite et relativement simple : c'est celui où la température T est voisine de la température de transition T_c de l'alliage. Pour les alliages non magnétiques qui nous intéressent la transition est toujours du second ordre, et $\Delta(\underset{\sim}{r})$ est très petit au voisinage de T_c. On peut alors traiter dans (III.2) $\Delta(\underset{\sim}{r})$ comme une perturbation, et reporter dans (III.4) les valeurs obtenues pour u_n et v_n au premier ordre en $\Delta(\underset{\sim}{r})$. L'équation de self-consistence devient ([20])

$$\Delta(\underset{\sim}{r}) = V\int d^3r' K(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{r'})\Delta(\underset{\sim}{r'}) \qquad \text{(III.5)}$$

avec

$$K(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{r'}) = \sum_{\substack{nm \\ |\xi_n|<\omega_D}} \frac{\text{th}(\beta\xi_n/2)}{\xi_n + \xi_m} w_n(\underset{\sim}{r}) w_n(\underset{\sim}{r'}) w_m(\underset{\sim}{r'}) w_m(\underset{\sim}{r}) \qquad \text{(III.6)}$$

$\beta = 1/T$

ξ_n est l'énergie de l'état n (de l'alliage normal) comptée à partir du niveau de Fermi. Dans (III.6) nous avons convenu de prendre des fonctions w_n réelles. Ce choix est possible puisque l'hamiltonien à un électron T est réel et ne dépend pas du spin.

Notons que $K(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{r'})$ satisfait à une « règle de somme » ([21]). En utilisant l'orthogonalité des fonctions w_n on obtient aisément :

$$\int K(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{r'}) d^3r' = N(\underset{\sim}{r}) \text{ Log } \frac{1{,}14\omega_D}{T} \qquad \text{(III.7)}$$

([20]) Il s'agit là du premier terme du développement de l'équation (III.4) en puissances de Δ. Ce développement est valable quand Δ est petit, donc au voisinage de la température critique. C'est alors un développement en puissances de $\frac{T_c - T}{T_c}$.

([21]) De nouveau cette prescription n'est pas valable si $[T, K] \neq 0$. En effet on ne peut plus choisir pour les w_n des fonctions réelles, et dans $\int K(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{r'}) d^3r'$ apparaissent des éléments de matrice de l'opérateur K. Le noyau de l'équation linéaire (III.5) ne satisfait plus à aucune règle de somme générale.

$N(\underset{\sim}{r})$ est la densité d'états locale au niveau de Fermi (puisque $\omega_D \ll E_F$) par unité de volume et d'énergie.

$$N(\underset{\sim}{r}) = \sum_n | w_n(\underset{\sim}{r}) |^2 \delta(\xi_n) \qquad \text{(III.8)}$$

Par exemple si on fait la moyenne de (III.6) sur les configurations d'impuretés et si on suppose en première approximation que [22]

$$\overline{K(\underset{\sim}{r}\,\underset{\sim}{r'})\Delta(\underset{\sim}{r'})} \simeq \overline{K(\underset{\sim}{r}\,\underset{\sim}{r'})}\,\Delta(\underset{\sim}{r'}) \qquad \text{(III.9)}$$

(ce qui est essentiellement l'approximation d'Anderson) on tire de (III.7) et (III.5) une température de transition

$$T_c = 1{,}14\omega_D e^{-\frac{1}{VN}} \qquad \text{(III.10)}$$

Pour résoudre (III.5) d'une façon plus exacte que celle d'Anderson, nous utilisons une méthode d'itération. Dans l'approximation d'ordre zéro nous prenons $\Delta(\underset{\sim}{r}) = 1$ (Comme l'équation (III.5) est linéaire en Δ et homogène, on peut choisir arbitrairement l'amplitude de la solution). En utilisant l'orthogonalité des fonctions w_n on peut calculer explicitement le résultat de la première itération

$$\Delta^{(1)}(\underset{\sim}{r}) = V \sum_{|\xi_n| < \omega_D}^{n} | w_n(\underset{\sim}{r}) |^2 \frac{\text{th}\,(\beta\xi_n/2)}{2\xi_n} \qquad \text{(III.11)}$$

En utilisant la définition (III.8) de $N(\underset{\sim}{r})$ on obtient :

$$\Delta^{(1)}(\underset{\sim}{r}) = VN(\underset{\sim}{r})\ \text{Log}\left(\frac{1{,}14\omega_D}{T}\right) \qquad \text{(III.12)}$$

soit un paramètre d'ordre proportionnel à $N(\underset{\sim}{r})$, donc variant sur des distances d'ordre interatomique. Ce résultat constitue un progrès sensible sur l'approximation (III.9). Pour voir comment il affecte la température de transition nous écrivons la seconde itération

$$\Delta^{(2)}(\underset{\sim}{r}) = V\ \text{Log}\left(\frac{1.14\omega_D}{T}\right)\int K(\underset{\sim}{r},\ \underset{\sim}{r'})\, N(\underset{\sim}{r'})\, d^3r' \qquad \text{(III.13)}$$

[22] Le signe —— représente la moyenne sur les configurations d'impuretés.

Il n'est pas possible d'écrire explicitement $\Delta^{(2)}(r)$. Cependant, pour obtenir la température de transition il suffit d'égaler les valeurs moyennes $\Delta^{(1)}(r)$ et $\Delta^{(2)}(r)$ obtenues par les deux dernières itérations. $\Delta^{(2)}(r)$ se calcule en utilisant de nouveau l'orthogonalité des w_n. On obtient

$$\overline{N(r)} = V \sum_{|\xi_n| < \omega_D}^{n} \int |w_n(r')|^2 N(r') d^3r' \frac{\operatorname{th}(\beta_c \xi_n/2)}{2\xi_n}$$

$$\overline{N(r)} = V\overline{N^2(r)} \operatorname{Log}\left(\frac{1{,}14\omega_D}{T_c}\right) \qquad \text{(III.14)}$$

$$T_c = 1{,}14\omega_D e^{-\frac{1}{V N_{eff}}} \qquad \text{avec} \qquad N_{eff} = \frac{\overline{N^2}}{\overline{N}} \qquad \text{(III.15)}$$

Il est intéressant de voir la forme que prend ce résultat pour des alliages *dilués*. Posons :

$$N(r) = N_0 + \delta N$$

N_0 est la densité d'états au niveau de Fermi dans la matrice pure, δN la modification qui apparaît au voisinage des impuretés. $\dfrac{\delta N}{N_0}$ n'est pas nécessairement petit partout, mais $\overline{\delta N}/N_0$ est petit, simplement parce que l'alliage est dilué. On a dans ce cas :

$$N_{eff} = \frac{\overline{N^2}}{\overline{N}} = \frac{N_0^2 + 2N_0\overline{\delta N} + \overline{\delta N^2}}{N_0 + \overline{\delta N}} \simeq N_0 + \overline{\delta N} + \frac{\overline{\delta N^2}}{N_0}$$

$$N_{eff} = N_0 + \frac{\overline{N\delta N}}{N_0} \qquad \text{(III.16)}$$

Pour des impuretés diluées le terme $\overline{N\delta N}$ est la somme des contributions indépendantes des différentes impuretés (les termes d'interférences entre impuretés sont proportionnels au carré de la concentration au moins). On obtient

$$N_{eff} = N_0 + n\int \frac{N(r)[N(r) - N_0]}{N_0} d^3r \qquad \text{(III.17)}$$

n est le nombre d'impuretés par unité de volume. Dans (III.17) l'intégrale concerne le voisinage d'une impureté unique dans le solvant pur. Il est intéressant de comparer les températures de transition T_{c1} calculées par la première approximation (équation III.10) avec celles déduites de (III.15) et (III.17). Nous avons fait ce calcul pour différentes impuretés dans des

matrices d'aluminium et d'étain. Nous décrivons le solvant comme un gaz d'électrons libres, et l'impureté comme un puits carré de potentiel, occupant une sphère de volume égal au volume atomique. La profondeur est ajustée pour satisfaire à la règle de Friedel [*43*], et nous utilisons 4 déphasages ($l = 0, 1, 2, 3$). La nature de l'impureté n'apparaît donc que par sa charge. Nous calculons la fonction d'onde d'un électron au niveau de Fermi, puis les quantités $N(r)$, $\bar{N}$ et N_{eff}. Nous prenons pour N_0V la valeur pour le solvant pur donnée par Anderson et Morel [*49*]. Finalement nous calculons la quantité

$$S = \frac{T_c - T_{c0}}{nv_0 T_{c0}} \qquad \text{(III.18)}$$

(v_0 est le volume atomique de la matrice, nv_0 le pourcentage d'impuretés). Nous donnons dans le tableau I les valeurs S_1 et S_2 de S obtenues dans la première et la seconde approximation, pour différentes valeurs de l'excès de charge z apporté par l'impureté.

TABLEAU I

Effet de la densité de niveaux sur le point de transition.

	Impuretés dans Sn ($T_0 = 3{,}75$, $N_0V = 0{,}25$)				
	Z = 1	— 1	— 2	— 3	— 4
S_1	2,19	— 1,56	— 4,46	— 7,59	— 11,3
S_2	2,40	— 1,49	— 3,72	— 5,12	— 6,91
	Impuretés dans Al ($T_0 = 1{,}2$ °K, $N_0V = 0{,}17$)				
	Z = 2	1	— 1	— 2	— 3
S_1	1,30	0,71	— 0,85	— 1,45	— 3,57
S_2	1,61	0,80	— 0,73	— 0,62	— 1,04

Les principales conclusions sont les suivantes :

a) On vérifie que dans tous les cas $S_2 > S_1$, comme on peut le prévoir d'après la définition de N_{eff}

$$\left(S_2 - S_1 = \frac{1}{nv_0}\frac{1}{NV_0}\frac{N_{eff} - \bar{N}}{N_0} > 0\right)$$

b) Pour $z = \pm 1$ S_2 est peu différent de S_1. Par contre, quand $|z|$ est grand les résultats sont considérablement modifiés ; l'effet des distorsions locales du paramètre d'ordre est important.

Il n'est pas possible de faire une comparaison quantitative entre S_2 et les résultats expérimentaux (mesurés dans le domaine des alliages « sales » ($l \ll \xi_0$) mais encore dilués ($nv_0 \ll 1$)). Il faudrait pour cela tenir compte des modifications du spectre de phonons et de l'interaction électron-électron dans l'alliage. En particulier nous avons utilisé une interaction ponctuelle. En fait la portée spatiale de l'interaction par phonons est au moins de l'ordre du rayon d'écran dans le métal, donc comparable à la portée de la perturbation créée par une impureté. Nous ne pouvons donc pas espérer que l'approximation d'interaction ponctuelle donne des résultats très quantitatifs. Nous avons aussi supposé que la force de l'interaction n'est pas modifiée, ce qui n'est pas exact. Toutefois la contribution principale à T_c est certainement donnée par S_2 : en effet son signe est en accord avec l'expérience pour la grande majorité des alliages d'étain et d'aluminium étudiés jusqu'à présent (tableau I).

III.2 Distorsion du paramètre d'ordre au voisinage d'une impureté unique.

Il est assez intéressant d'étudier plus en détail l'aspect de $\Delta(r)$ au voisinage d'une impureté *unique* dans une matrice supraconductrice, en se plaçant par exemple à la température de transition T_{c0} de cette matrice. On rejoint là le problème étudié par Fetter [*46*], mais si on se place à la température de transition l'équation de self-consistence pour Δ se simplifie beaucoup, puisqu'elle devient linéaire. On peut avoir, en étudiant cette seule équation, des renseignements assez détaillés sur la forme du paramètre d'ordre. Ceci permet ensuite d'étudier au moins qualitativement s'il apparaît ou non des états liés ([23]), autour de l'impureté (qui formeraient une bande d'impureté dans un alliage de concentration finie). Nous verrons que ces états n'existent très probablement pas en pratique pour deux raisons :

1) la distorsion de paramètre d'ordre peut avoir une très longue portée au voisinage de la température critique mais la composante à longue portée

([23]) Nous verrons que, à grande distance de l'impureté, le paramètre d'ordre $\Delta(r)$ a la même valeur Δ_0 que dans le métal pur. Les états liés ne peuvent donc être que des états dont l'énergie d'excitation est inférieure à Δ_0, largeur de la bande interdite du métal pur.

a une amplitude beaucoup trop faible pour permettre à elle seule la formation d'états liés.

2) ces états liés n'existent que si la diffusion des électrons par le potentiel d'impureté donne lieu, dans le métal normal, à une résonance à l'énergie de Fermi, la largeur de résonance étant plus petite que la largeur de bande interdite du supraconducteur pur ($\sim 10^{-4}$ eV), ce qui est une condition très difficilement réalisable en pratique.

a) $T = T_{c\infty}$.

On peut réécrire l'équation de self-consistence linéarisée

$$\Delta(\underset{\sim}{r}) = \int K(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{r}')\, \Delta(\underset{\sim}{r}')\, d^3r' \qquad \text{(III.19)}$$

en faisant apparaître le noyau $K_0(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{r}')$ relatif au métal pur :

$$K_0(R) = \frac{m^3 T_c}{4\pi^3 R^3 \operatorname{sh}\left(\dfrac{2\pi T_{c\infty} R}{v_F}\right)}$$

$$\Delta(\underset{\sim}{r}) = \int K_0(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{r}')\, \Delta(\underset{\sim}{r}')\, d^3r' + \int [K(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{r}') - K_0(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{r}')]\, \Delta(\underset{\sim}{r}')\, d^3r' \qquad \text{(III.20)}$$

K et K_0 ont tous deux une portée de l'ordre de la longueur de cohérence ξ_0 du métal pur. Le second membre de (III.20) n'est donc important que pour $|\underset{\sim}{r}| \lesssim \xi_0$ (l'impureté est centrée à l'origine) alors que $\int K(\underset{\sim}{r}, \underset{\sim}{r}')\, \Delta(\underset{\sim}{r}')\, d^3r'$ l'est dans tout l'espace. Donc une méthode d'itération doit donner aux longues distances ($r \gg \xi_0$) un meilleur résultat si on l'applique à l'équation (III.20) que si on itère directement (III.19). En prenant dans le second membre de (III.20) $\Delta(\underset{\sim}{r}') = \Delta_\infty$ (paramètre d'ordre dans le métal pur), et en faisant la transformée de Fourier, on obtient :

$$(\Delta^{(1)} - \Delta_\infty)_p = \Delta_\infty \frac{\delta N(p)}{N_0[1 - K_0(p)]} \qquad \text{(III.21)}$$

Le comportement à courte distance de l'impureté correspond à la limite $p \to \infty$ (*), pour laquelle $K_0(p) \to 0$. On retrouve ainsi le résultat (III.12)

$$\Delta^{(1)}(r) = \Delta_\infty \frac{N(r)}{N_0} \qquad (r \ll \xi_{0\infty}) \qquad \text{(III.22)}$$

(*) La portée du noyau $K(R)$ est de l'ordre de ξ_0, donc celle de $K_0(p)$ est de l'ordre de $1/\xi_0$. En réalité la condition $p \to \infty$ signifie $p \gg 1/\xi_0$, donc $r \ll \xi_0$. De même $p \to 0$ signifie $p \ll 1/\xi_{0\infty}$, ou $r \gg \xi_{0\infty}$.

Quand $p \to 0$ (et puisque $V - V_{eff} \mid - K_0(p) \sim a\xi_{eff}^2 p^2$ (avec $a = 0{,}58\ N_0 V$), donc à grande distance de l'impureté $\Delta^{(1)}(r)$ prend la forme

$$\Delta^{(1)}(r) = \Delta_0\left(1 - \frac{\alpha'}{r}\right) \qquad (r \gg \xi_{eff}) \tag{III.23}$$

La diffusion a donc une portée infinie. L'« amplitude de diffusion » α' est donnée par

$$\alpha' = \frac{1}{4\pi a \xi_{eff}^2} \int d^3r \, \frac{\Delta^{(1)}(r)}{N_0 V} \tag{III.24}$$

On peut écrire de la même façon la seconde itération, et calculer l'amplitude de diffusion au second ordre

$$\alpha'' = \frac{1}{4\pi a \xi_{eff}^2} \int d^3r \, \frac{N_0 V \left[\Delta^{(2)}(r) - \Delta_0\right]}{\Delta_0^2} \tag{III.25}$$

Les résultats principaux sont donc que :

a) au voisinage de l'impureté $\Delta(r)$ est proportionnel à $N_0 V$, et varie seulement sur des distances d'ordre interatomique,

b) à très grande distance de l'impureté ($r \gg \xi_{eff}$) $\Delta(r)$ est de la forme

$$\Delta(r) = \Delta_0\left(1 + \frac{\alpha}{r}\right) \tag{III.26}$$

Cette forme de diffusion à grande distance de portée infinie est générale, et n'est pas liée à la méthode de résolution approchée de l'équation de self-consistance. En effet on trouve facilement à partir de (III.3) que la solution $\Delta(r)$ tendant à $V - V_{eff}$ a bien cette forme à grande distance avec

$$\alpha = \frac{1}{4\pi a \xi_{eff}^2} \int \frac{\Delta^{(1)}(r)}{N_0 V} \frac{\Delta(r)}{\Delta_0} d^3r \tag{III.27}$$

$N_0 V$ n'est important que dans un volume atomique autour de l'impureté, ensuite ($r > a$) il tend très rapidement vers zéro. Donc en ordre de grandeur $|\alpha| \sim |\alpha'| \sim a^3 \xi_0^2$. Dans un matériau de première espèce $a/\xi_{eff} \sim 10^{-4}$, donc $a \sim 10^{-3}\ a \sim 10^{-1}$ à 10^{-4} Å est une longueur extraordinairement faible.

Enfin on peut retrouver la forme (III.26) de la distorsion de paramètre d'ordre à grande distance de l'impureté ($r > \xi_0$) en utilisant l'équation de Landau-Ginzburg pour le métal pur ([25]), qui s'applique bien au voisinage de la température de transition. Elle s'écrit :

$$\Delta(r)\frac{T - T_{c0}}{T_{c0}} = L\nabla^2\Delta(r) + R\Delta^3 \qquad \text{(III.28)}$$

Quant $T = T_{c0}$, Δ devient infiniment petit, le terme cubique est négligeable, et elle devient $\nabla^2\Delta(r) = 0$ qui a pour solution $\Delta(r) = \Delta_0\left(1 + \frac{\text{cste}}{r}\right)$. L'équation de Landau-Ginzburg linéarisée est, au voisinage de la température de transition ([26]), équivalente à l'équation de self-consistence linéarisée (III.5). Les deux méthodes doivent évidemment donner pour $\Delta(r)$ la même forme spatiale. Cependant, pour connaître complètement $\Delta(r)$ à grande distance, il faut ajouter à l'équation de Landau-Ginzburg une condition aux limites, qui ici sert à déterminer l'amplitude de diffusion. La condition aux limites dépend de la nature de la perturbation, et il faut dans chaque cas, comme nous l'avons fait ici pour une impureté, la définir à partir du calcul microscopique.

b) $T \simeq T_{c0}$.

L'équation de Landau-Ginzburg peut nous permettre de déterminer le comportement de longue distance de $\Delta(r)$ à des températures voisines, mais différentes, de la température de transition. En effet il est suffisant, quand $\frac{T_{c0} - T}{T_{c0}} \ll 1$, d'utiliser la condition aux limites déduite de l'équation de self-consistence linéarisée (III.5) [*19*] (qui est strictement valable

([25]) La perturbation de densité électronique est concentrée dans un volume atomique, mais le noyau K_0 de l'équation de self-consistence (III.5) (de laquelle on déduit l'équation de Landau-Ginzburg linéarisée) a une portée ξ_0. $\Delta(r)$ n'est solution de l'équation relative au métal pur que si sa valeur au point r n'est pas corrélée à sa valeur à l'origine, donc si $r \gg \xi_0$.

([26]) Au voisinage du champ critique supérieur des matériaux de deuxième espèce, ou du champ de sur-refroidissement de ceux de première espèce, Δ est petit et on peut écrire une équation linéarisée du type (III.5) à toute température. Mais cette équation n'est équivalente à une équation de type Landau-Ginzburg à toute température que pour les matériaux « sales » ($l \ll \xi_0$).

à $T = T_{c0}$) ([27]). Pour $r \gg \xi_0$ le paramètre d'ordre est très voisin de sa valeur d'équilibre thermique Δ_0 donnée par

$$\Delta_0^2 = \frac{1}{R}\frac{T - T_{c0}}{T_{c0}} \qquad \Delta(r) = \Delta_0 + \delta(r)$$

En ne conservant que les termes du premier ordre en $\delta(r)$, l'équation (III.28) devient

$$L\nabla^2\delta(r) + 2\frac{T - T_{c0}}{T_{c0}}\delta = 0 \qquad \text{(III.29)}$$

Cette équation a pour solution

$$\delta(r) = \frac{\text{cste}}{r}\exp\left[-\frac{r\sqrt{2}}{\xi_\Delta(T)}\right].$$

La longueur

$$\xi_\Delta(T) = \left(\frac{1}{L}\frac{T_{c0} - T}{T_{c0}}\right)^{-1/2}$$

est la portée d'une perturbation de paramètre d'ordre dans le solvant pur — que nous calculons dans l'Appendice A —. Elle devient infinie à la température critique. La valeur de la constante est fixée par la même condition aux limites que pour $T = T_{c0}$, finalement on obtient

$$\Delta(r) = \Delta_0\left[1 + \frac{\alpha}{r}e^{-r\sqrt{2}/\xi_\Delta(T)}\right] \qquad (r \gg \xi_0) \qquad \text{(III.30)}$$

Donc, au voisinage de la température critique du solvant pur, la distorsion de paramètre d'ordre a une très longue portée

$$\xi(T) \simeq \xi_0\sqrt{\frac{T_{c0}}{T_{c0} - T}} \gg \xi_0$$

([27]) Cette proposition a été démontrée par de Gennes [*19*] en utilisant l'argument suivant : la forme la plus générale de condition aux limites qu'on puisse tirer de l'équation de self-consistence est au voisinage de T_c :

$$\left(\frac{d\Delta}{dx}\right)_{\text{lim}} = \frac{1}{b}\Delta_{\text{lim}} - \frac{1}{c}\frac{\Delta_{\text{lim}}^3}{T_{c0}^2} + \ldots$$

Seules les puissances impaires de Δ interviennent et les longueurs b, c ... sont toutes d'ordre ξ_0 au moins. Donc le terme en Δ^3 est inférieur au terme linéaire par un facteur de l'ordre de $(\Delta/T_{c0})^2 \ll 1$, puisque $T \simeq T_{c0}$. On peut donc le négliger, et utiliser la condition aux limites linéaires qu'on obtient en résolvant l'équation de self-consistence linéarisée.

et une amplitude extrêmement faible. Cependant cet effet de longue distance n'est pas négligeable. C'est lui qui est responsable de la variation de température critique en présence d'une concentration finie d'impuretés ([28]).

Enfin nous avons montré ici dans le cas d'une impureté que, à des distances supérieures à la longueur de cohérence et au voisinage de la température de transition, on peut utiliser l'équation de Landau-Ginzburg du métal pur et homogène pour calculer la forme du paramètre d'ordre. La structure détaillée de la perturbation sert seulement à déterminer la constante α de l'équation (III.26), elle apparaît donc uniquement sous forme d'une « condition aux limites macroscopique » à rajouter à l'équation de Landau-Ginzburg.

Cette méthode peut être étendue à d'autres types de perturbations : elle a été par exemple généralisée par de Gennes [9] aux cas d'une surface de contact entre supraconducteur et métal normal et d'une jonction supraconducteur/métal normal/supraconducteur.

III.3 États liés créés dans un supraconducteur par une impureté unique.

D'après les résultats du paragraphe III.2 au voisinage de la température critique la variation du paramètre d'ordre autour d'une impureté a la forme représentée qualitativement figure 10. b est le rayon ou la portée effective du potentiel d'impureté, de l'ordre de la distance interatomique. Quand $r \sim b$ $\Delta(r)$ oscille autour de la valeur non perturbée Δ_0, ces oscillations s'amortissent comme $\frac{\cos 2k_F r}{r^3}$, et deviennent donc très rapidement négligeables. D'autre part, pour $r > \xi_0$, $\Delta(r)$ tend exponentiellement vers Δ_0, d'après la loi (III.30). L'amplitude

$$\frac{\Delta(r) - \Delta_0}{\Delta_0}$$

est extrêmement faible. La forme de $\Delta(r)$ dans la région intermédiaire $b \ll r \leq \xi_0$ n'est pas connue, mais il est raisonnable de supposer que dans cette région $\Delta(r)$ n'a pas de variations rapides : en effet les seules variations rapides possibles sont celles qui se produisent à l'échelle atomique, qu'on sait être négligeables pour $r \gg b$.

([28]) On peut d'ailleurs retrouver l'équation (III.15), à faible concentration, à partir de (III.21) en utilisant un « théorème optique ».

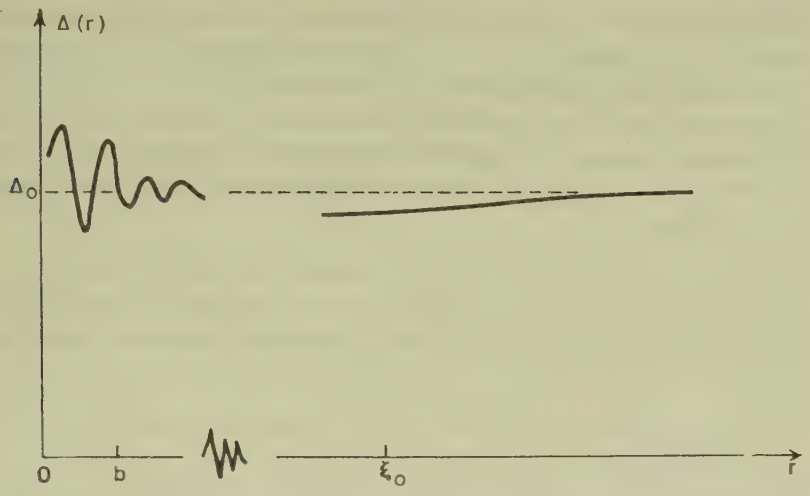

FIG. 10. — Forme du paramètre d'ordre autour d'une impureté isolée.

On se trouve ainsi dans une situation spatialement inhomogène. Pour connaître l'influence d'une impureté (ou d'une concentration finie mais faible d'impuretés) sur les propriétés du supraconducteur, par exemple ses propriétés de transport, il faudrait connaître le spectre des excitations, donc résoudre les équations de Bogoliubov en présence du paramètre d'ordre $\Delta(r)$ et du potentiel d'impureté. Ce problème ne peut évidemment pas se traiter sans approximations.

On peut distinguer qualitativement deux cas :

a) Il n'apparaît pas, en présence d'une impureté, d'état lié dans le spectre. Dans ce cas les déviations de $\Delta(r)$ par rapport à Δ_0 sont peu importantes en pratique : elles correspondent par exemple à la variation de température critique des alliages dilués qui est faible (de l'ordre de $\frac{1}{10}$ °K pour 1 % d'impuretés). Le théorème d'Anderson, qui stipule que les propriétés du supraconducteur, en l'absence de champ magnétique ([29]), ne sont pas changées par la présence des impuretés, est une assez bonne approximation qualitative pour prévoir le comportement d'un alliage.

b) En présence du potentiel d'impureté, il peut apparaître dans le supraconducteur un état lié. Dans ce cas les propriétés d'un alliage de concen-

([29]) En présence d'un champ magnétique, l'effet des impuretés est très important.

tration finie (densité d'états, propriétés de transport) seront affectés qualitativement par la présence de cette « bande d'impureté », et le théorème d'Anderson ne sera plus une bonne approximation.

Nous nous bornerons à rechercher les états liés possibles autour d'une seule impureté d'énergie ε (positive et inférieure à Δ_0) sans nous intéresser au spectre continu ($\varepsilon > \Delta_0$). On peut simplifier le problème en faisant deux remarques :

— A courte distance de l'impureté le paramètre d'ordre oscille rapidement. Il peut être fortement diminué localement. On peut estimer l'influence de ces oscillations sur la formation des états liés en étudiant un cas simple : prenons

$$\begin{cases} \Delta(r) = 0 & r < a \\ \Delta(r) = \Delta_0 & r > a \end{cases} \qquad a \sim \text{distance atomique.}$$

Saint-James [*50*] a calculé les états liés de ce système. Il trouve que lorsque les états liés ont tous, à l'ordre le plus bas en $\frac{\Delta_0}{E_4} \sim \frac{a}{\xi(T)}$, une énergie $\varepsilon \simeq \Delta_0\left(1 - \frac{a^2}{\xi(T)^2}\right)$, extrêmement voisine de Δ_0. En pratique ils sont invisibles — par exemple sur la densité d'états mesurée par effet tunnel, toujours arrondie autour de $\varepsilon = \Delta_0$ par les effets de température finie —. Nous négligerons donc les oscillations de courte distance de $\Delta(r)$.

— A grande distance de l'impureté la distorsion de $\Delta(r)$ a un signe qui dépend de celui de la charge apparente de l'impureté (différence de valence entre impureté et le solvant). Si $\Delta(r) - \Delta_0 > 0$ il est pratiquement sans importance de négliger cette distorsion dont l'amplitude est extrêmement faible. Si $\Delta(r) - \Delta_0 < 0$ on peut représenter cette distorsion à longue distance de façon approchée par une sphère de supraconducteur de rayon $L \sim \xi_\Delta(T)$ ayant un paramètre d'ordre Δ_1, entourée d'un supraconducteur infini de paramètre d'ordre Δ_0, avec $\Delta_1 = \Delta_0\left(1 - \frac{a^2}{\xi_0^2}\right)$. Les états liés éventuels d'énergie nettement inférieure à Δ_0 sont certainement les mêmes que si le paramètre d'ordre était constant et égal à Δ_0. La distorsion de longue portée ne peut introduire en plus que des états d'énergie ε telle que $\Delta_1 < \varepsilon < \Delta_0$. Saint-James [*50*] a examiné cette situation dans une géométrie à une dimension. On peut étendre ses résultats au cas à 3 dimensions et montrer que l'amplitude de la distorsion est trop petite pour permettre l'apparition de nouveaux états dans la bande d'énergie (Δ_1, Δ_0).

En conclusion, on peut supposer $\Delta(r) = \Delta_0$ partout sans perdre aucun

effet physique important. Il peut encore apparaître, dans ces conditions, des états liés à cause de la présence du potentiel d'impureté.

Nous représentons, comme dans le calcul de la température de transition, l'impureté par un puits carré sphérique de potentiel, de hauteur V, de rayon b. La solution des équations de Bogoliubov dans la région intérieure ($r < b$) s'écrit, pour l'onde partielle (l, m)

$$\widehat{f}_{lm} = \left[A \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} j_l(k_1 r) + B \begin{pmatrix} v \\ u \end{pmatrix} j_l(k_2 r) \right] Y_{lm}(\theta, \varphi) \qquad \text{(III.31)}$$

A et B sont des constantes, j_l la fonction de Bessel sphérique régulière à l'origine

$$k_1^2 = 2m(E_F - V) + 2mi\sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2} = k_2^{2*}$$

k_1 et k_2 sont définis de façon que $k_2 = k_1^*$, $\mathrm{Im} k_1 > 0$.

Enfin u et v sont les amplitudes BCS d'électrons et de trous

$$u^2 = \frac{1}{2}\left(1 + i\frac{\sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2}}{\varepsilon}\right) \qquad v^2 = \frac{1}{2}\left(1 - i\frac{\sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2}}{\varepsilon}\right)$$

Dans la région extérieure au potentiel ($r > b$) la solution qui ne diverge pas quand $r \to \infty$ est

$$\widehat{f}_{lm} = \left[\alpha \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} h_l^+(K_1 r) + \beta \begin{pmatrix} v \\ u \end{pmatrix} h_l^-(K_2 r) \right] Y_{lm}(\theta, \varphi) \qquad \text{(III.32)}$$

$$K_1^2 = K_2^{2*} = 2mE_F + 2mi\sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2}$$

$K_2 = K_1^*$ $\mathrm{Im} K_1 > 0$, $h_l^{\pm} = j_l \pm i n_l$ sont les fonctions de Hankel sphériques. Les solutions (I.40) et (I.41) doivent se raccorder en $r = b$, ainsi que leurs dérivées. On a ainsi un système de 4 équations. La condition d'existence des états liés s'obtient en écrivant que ce système a une solution non nulle

$$\text{(III.33)}$$

$$Z_1 Z_2 \equiv \left[k_1 h_l^+(K_1 b) j_l'(k_1 b) - K_1 h_l'^+(K_1 b) j_l(k_1 b)\right] \times \left[k_2 h_l^-(K_2 b) j_l'(k_2 b) - K_2 h_l'^-(K_2 b) \cdot j_l(k_2 b)\right] = 0$$

avec

$$j_l'(k_1 b) = \left.\frac{dj(k_1 r)}{d(k_1 r)}\right|_{r=b}, \text{ etc.}$$

Comme $Z_2 = Z_1^*$, finalement (III.33) se réduit à $Z_1 = 0$. On montre aisément (Appendice C) que cette équation est équivalente à la condition pour

qu'il existe pour l'onde partielle l dans le métal normal, une résonance de diffusion de largeur Γ inférieure à Δ_0 centrée au niveau de Fermi $\left(\text{à } \frac{\Delta_0^2}{E_{\text{F}}} \text{ près}\right)$. L'énergie de l'état lié est alors

$$\varepsilon = \sqrt{\Delta_0^2 - \Gamma^2}$$

Ainsi, *en principe*, il est possible de trouver des états liés ayant une énergie pas trop proche de Δ_0 comme l'a remarqué en premier Fetter [*46*]. Mais en pratique ces états n'existent probablement pas. En effet Δ_0 est au plus de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ eV. Pour un niveau d ($l = 2$) Γ est typiquement de l'ordre de 1 à 2 eV, pour un niveau f ($l = 3$) Γ est au moins de l'ordre de 10^{-2} eV [*51*]. D'autre part, pour que l'état lié existe il faut que le niveau résonant soit centré très près du niveau de Fermi (à moins de 10^{-3} eV). Ces deux conditions, qui imposent que la résonance soit localisée dans la bande d'énergie ($E_{\text{F}} - \Delta_0$, $E_{\text{F}} + \Delta_0$), sont beaucoup trop restrictives ([30]), et ces états liés n'apparaissent sans doute jamais.

Finalement les effets des impuretés non magnétiques sur un supraconducteur en champ nul sont les suivants

1) une distorsion localisée de $\Delta(r)$ sur quelques distances atomiques près de l'impureté, et de forte amplitude,

2) une distorsion de longue portée, mais de très faible amplitude. Ces effets sont importants pour le calcul des températures de transition lorsque les impuretés ont une structure chimique (en particulier une valence) très différente de celle du solvant,

3) en pratique aucun effet important d'états liés,

4) bien entendu, comme nous l'avons déjà dit, il peut aussi y avoir de forts effets dus à des modifications des interactions entre électrons par l'impureté. Un cas extrême de ce genre a été calculé récemment par Zuckermann [*53*]. Il suppose que l'interaction attractive responsable de la supraconductivité n'existe pas entre tous les électrons, mais seulement entre les états de la bande de conduction. Les électrons localisés sur le niveau lié virtuel, ne participent à aucune interaction attractive. Ce cas est donc complètement différent de celui que nous avons traité ici. L'effet principal pour la variation de température de transition, n'est pas la distorsion du

([30]) De plus il faut noter que, au cas où on pourrait faire apparaître dans un alliage une résonance aussi étroite ($\Gamma \lesssim 10^{-2}$ eV), le niveau résonant aurait de très fortes chances d'être magnétique [*52*] et dans ce cas notre raisonnement ne serait plus valable.

paramètre d'ordre mais l'existence d'états *d* sans interactions attractives localisés sur les impuretés, et le mélange entre ces états et les états de conduction. Avec ces hypothèses on aboutit, pour certaines valeurs de la largeur du niveau lié virtuel, à un effet très fort sur la température de transition.

CONCLUSIONS

1) Les défauts d'échelle atomique comme les impuretés, créent des inhomogénéités de paramètre d'ordre à la même échelle, mais ceci a peu d'effet sur le spectre d'excitations.

2) Par contre, quand le paramètre d'ordre a une déformation *macroscopique* de forte amplitude (près d'un vortex, ou près d'une surface en champ fort) il peut apparaître des excitations d'extension spatiale finie, d'énergie inférieure à la largeur de bande interdite du supraconducteur homogène. Ces états liés contribuent à la densité d'états et modifient la chaleur spécifique de basse température, les caractéristiques tunnel et les propriétés dissipatives du supraconducteur (impédance de surface, relaxation nucléaire, etc.).

— Pour les supraconducteurs de seconde espèce dans la phase de Schubnikov il a été fait surtout des mesures relatives à la pénétration du champ magnétique (aimantation, cinétique de pénétration) ou de courants critiques. Il sera intéressant de mesurer, sur des matériaux *purs* ayant un paramètre κ élevé, la chaleur spécifique de basse température et le temps de relaxation des spins nucléaires. Jusqu'à présent les seuls corps purs ayant un κ élevé dont on ait disposé étaient des composés définis du type X_3Y (Nb_3Sn, V_3Ga, V_3Si ...). Ces alliages présentent deux inconvénients : il est difficile d'obtenir les combinaisons bien stœchiométriques, d'autre part, ils subissent à très basse température (peu supérieure à la température de leur transition supraconductrice) une transformation cristallographique [*54*]. A ces basses températures le réarrangement cristallin se fait très difficilement et ils contiennent alors de nombreux défauts de structure. Par exemple Nb_3Sn n'est jamais monocristallin dans sa phase tétragonale. Cependant on a pu récemment obtenir [*55*] des alliages définis du type XY (CNb, NNb) sous forme de monocristaux, d'autre part CNb par exemple a un paramètre très élevé ($\kappa \simeq 40$). Il serait donc très intéressant de faire les mesures de chaleur spécifique et de relaxation sur ces monocristaux. Les mesures de relaxation présentent plusieurs difficultés : les noyaux comme celui de Nb ou de V ont un moment quadrupolaire, qui cause un élargissement des raies.

Comme, pour mesurer le temps de relaxation, il faut retourner tous les spins nucléaires pour pouvoir utiliser la technique des échos de spins, on doit utiliser un signal très étalé en énergie. La seconde difficulté est particulière aux supraconducteurs : le champ magnétique pénètre peu dans le supraconducteur, on doit donc utiliser des spécimens de petites dimensions (en général des grains dont le diamètre est de l'ordre de 1 μ). Il est très difficile d'obtenir ces grains purs et sans trop de défauts. Il sera donc intéressant de mesurer la relaxation, non pas sur des grains, mais sur des « whiskers » — qui sont monocristallins — si on arrive à les obtenir en nombre suffisant.

— La surchauffe magnétique des supraconducteurs de première espèce ($H_c < H < H_s$) n'a été tentée qu'en régime stationnaire, et on n'a pu jusqu'à présent l'observer que dans un très petit domaine de champ magnétique. Il serait intéressant de réaliser la surchauffe en régime transitoire. Les mesures d'effet tunnel devraient alors être une bonne méthode pour la mettre en évidence.

3) Il faut insister sur le fait que la largeur de bande interdite et le paramètre d'ordre d'un supraconducteur sont deux quantités complètement différentes : la largeur de bande interdite ε_0 est une énergie caractéristique du spectre des excitations. Le paramètre d'ordre $\Delta(r)$ caractérise le degré de condensation en chaque point r. C'est seulement dans certains cas limites simples qu'on peut établir que ε_0 est à peu près égal au minimum de $\Delta(r)$ (C'est par exemple le cas, traité par de Gennes [9], d'un supraconducteur en champ nul dans lequel le paramètre d'ordre varie dans une seule direction. De plus, si le minimum de $\Delta(r)$ est situé près de la surface du spécimen, ce résultat suppose que la réflexion sur la surface est spéculaire).

4) Finalement, pour les supraconducteurs purs, nous sommes parvenus à analyser l'effet des déformations macroscopiques du paramètre d'ordre sur les excitations élémentaires, en résolvant les équations de Bogoliubov. Par contre il faut souligner que, pour des systèmes où existent à la fois des diffusions aléatoires (par des surfaces ou des impuretés) et des inhomogénéités macroscopiques du paramètre d'ordre, nous sommes encore incapables en général de déterminer le spectre des excitations. Par exemple le spectre près d'un vortex isolé dans un matériau « sale » est absolument inconnu à l'heure actuelle, et on peut supposer que certains résultats, par exemple l'existence d'excitations de basse énergie localisées dans l'espace, restent valables dans ce cas.

APPENDICE A

DESCRIPTION D'UN SUPRACONDUCTEUR DANS LE FORMALISME DU CHAMP SELF-CONSISTENT (19)

L'intérêt de cette méthode est de décrire séparément chaque excitation du supraconducteur, au lieu de grouper toutes les informations dans une seule fonction (la fonction de Green). En utilisant une interaction attractive quelconque $G(r, r')$ indépendante du spin, pour un supraconducteur pur

$$\mathcal{H} - NE_F = \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_\sigma^+(\underset{\sim}{r}) \left[\frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 - E_F \right] \psi_\sigma(\underset{\sim}{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d^3r d^3r' \, \psi_\sigma^+(\underset{\sim}{r}) \psi_{\sigma'}^+(\underset{\sim}{r'}) G(\underset{\sim}{r}\,\underset{\sim}{r'}) \psi_{\sigma'}(\underset{\sim}{r'}) \psi_\sigma(\underset{\sim}{r}). \tag{A.1}$$

On cherche à remplacer l'hamiltonien vrai $\mathcal{H}$ par un hamiltonien effectif où l'interaction $G\psi^+\psi^+\psi\psi$ est remplacée par un potentiel moyen à une particule. Dans un métal normal il s'agit là de l'approximation de Hartree-Fock. Nous n'incluons pas ici ces termes, qu'on suppose peu différents dans l'état normal et le supraconducteur. Par contre nous tenons compte des termes anormaux analogues aux fonctions F et F^+ de Gor'kov, qui apparaissent quand on prend la forme la plus générale du potentiel moyen. On a

$$\mathcal{H}_{eff} - NE_F = \sum_{\sigma} \int d^3r \psi_\sigma^+(\underset{\sim}{r}) \left[\frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 - E_F \right] \psi_\sigma(\underset{\sim}{r}) + \sum_{\sigma\sigma'} \int d^3r d^3r' \left\{ \frac{1}{2} W_{\sigma\sigma'}(\underset{\sim}{r}\,\underset{\sim}{r'}) \psi_\sigma^+(\underset{\sim}{r}) \psi_{\sigma'}^+(\underset{\sim}{r'}) + \frac{1}{2} \left[W_{\sigma\sigma'}(\underset{\sim}{r}\,\underset{\sim}{r'}) \right]^* \psi_{\sigma'}(\underset{\sim}{r'}) \psi_\sigma(\underset{\sim}{r}) \right\}. \tag{A.2}$$

La supraconductivité est alors caractérisée par un « potentiel de paires » W non nul.

$$W_{\sigma\sigma'}(\underset{\sim}{r}\,\underset{\sim}{r'}) = G(\underset{\sim}{r}\,\underset{\sim}{r'}) < \psi_{\sigma'}(\underset{\sim}{r'}) \psi_\sigma(\underset{\sim}{r}) > = - W_{\sigma'\sigma}(\underset{\sim}{r'}\,\underset{\sim}{r}).$$

On va maintenant chercher les états propres de l'hamiltonien effectif, en supposant W connu, puis déterminer $W(rr')$ en écrivant que la solution est self-consistente. Pour cela, on fait une transformation unitaire analogue à celle de Bogoliubov [*20*] :

$$\psi_\sigma(\underset{\sim}{r}) = \sum_{n} \gamma_n u_{n\sigma}(\underset{\sim}{r}) + \gamma_n^+ v_{n\sigma}^*(\underset{\sim}{r}). \tag{A.3}$$

La transformation étant unitaire, les opérateurs γ_n et γ_n^+ sont des opérateurs d'annihilation et de création de fermions.

$$\gamma^+_n \gamma^+_m + \gamma^+_m \gamma^+_n = \gamma_n \gamma_m + \gamma_m \gamma_n = 0$$

$$\gamma^+_n \gamma_m + \gamma_m \gamma^+_n = \delta_{nm}.$$

La condition pour que la transformation soit unitaire est que ses coefficients u_n et v_n obéissent aux conditions d'orthonormalisation

$$\sum_\sigma \int d^3r \left[u_{n\sigma}(\underset{\sim}{r}) u^*_{m\sigma}(\underset{\sim}{r}) + v_{n\sigma}(\underset{\sim}{r}) v^*_{m\sigma}(\underset{\sim}{r}) \right] = \delta_{nm}$$
$$\sum_\sigma \int d^3r \left[u_{n\sigma}(\underset{\sim}{r}) v_{m\sigma}(\underset{\sim}{r}) + v_{n\sigma}(\underset{\sim}{r}) u_{m\sigma}(\underset{\sim}{r}) \right] = 0 \tag{A.4}$$

et

$$\sum_n u_{n\sigma}(\underset{\sim}{r}) u^*_{n\sigma'}(\underset{\sim}{r'}) + v^*_{n\sigma}(\underset{\sim}{r}) v_{n\sigma'}(\underset{\sim}{r'}) = \delta_{\sigma\sigma'} \delta(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{r'})$$
$$\sum_n u_{n\sigma}(\underset{\sim}{r}) v^*_{n\sigma'}(\underset{\sim}{r'}) + v^*_{n\sigma}(\underset{\sim}{r}) u_{n\sigma'}(\underset{\sim}{r'}) = 0. \tag{A.5}$$

La transformation inverse s'écrit :

$$\gamma_n = \sum_\sigma \int d^3r \left[u^*_{n\sigma}(\underset{\sim}{r}) \psi_\sigma(\underset{\sim}{r}) + v_{n\sigma}(\underset{\sim}{r}) \psi_\sigma{}^+(\underset{\sim}{r}) \right]. \tag{A.6}$$

On cherche à diagonaliser $\mathcal{H}_{\text{eff}}$, donc déterminer les γ_n pour que

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = C^{te} + \sum_n \varepsilon_n \gamma^+{}_n \gamma_n. \tag{A.7}$$

La constante est l'énergie de l'état fondamental, ε_n l'énergie d'une excitation. Si γ_n^+ crée une excitation propre du système, on doit avoir

$$\left[\mathcal{H}_{\text{eff}}, \gamma^+{}_n \right] = \varepsilon_n \gamma^+{}_n \quad \text{(qui se déduit aisément de (A.7)).}$$

En utilisant (B.2) et (B.6) cette condition s'écrit, en posant

$$T(\underset{\sim}{r}) = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 - E_F \qquad \text{et} \qquad T^*(\underset{\sim}{r}) = \left(\vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 - E_F$$
$$\varepsilon_n u_{n\sigma}(\underset{\sim}{r}) = T(\underset{\sim}{r}) u_{n\sigma}(\underset{\sim}{r}) + \sum_{\sigma'} \int d^3r' W_{\sigma\sigma'}(\underset{\sim}{r}\,\underset{\sim}{r'}) v_{n\sigma'}(\underset{\sim}{r'})$$
$$\varepsilon_n v_{n\sigma}(\underset{\sim}{r}) = - T^*(\underset{\sim}{r}) v_{n\sigma}(\underset{\sim}{r}) - \sum_{\sigma'} \int d_3r' \left[W_{\sigma\sigma'}(\underset{\sim}{r}\,\underset{\sim}{r'}) \right]^* u_{n\sigma'}(\underset{\sim}{r'}). \tag{A.8}$$

Les énergies ε_n sont donc les valeurs propres du système linéaire (A.8). Les amplitudes de trous v_n et d'électron u_n en sont les fonctions propres. Si on écrit (A.8) sous la forme

$$\hat{\Omega} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{T} & \hat{W} \\ -\hat{W}^* & -\hat{T}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$$

on voit que $\hat{\Omega}$ est hermitique, donc ses diverses fonctions propres sont automatiquement orthogonales. D'autre part si $\begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix}$ est solution de (A.8) pour l'éner-

gie ε_n, $\begin{pmatrix} v_n^* \\ u_n^* \end{pmatrix}$ est solution avec l'énergie $-\varepsilon_n$. Nous cherchons à définir les excitations du système, ce qui impose que les seules solutions physiques des équations de Bogoliubov sont celles d'énergie ε_n positive. Il reste à déterminer le potentiel de paires

$$W_{\sigma\sigma'}(\underset{\sim}{r}\,\underset{\sim}{r'}) = G(\underset{\sim}{r}\,\underset{\sim}{r'}) < \psi_{\sigma'}(\underset{\sim}{r'})\psi_{\sigma'}(\underset{\sim}{r}) > . \tag{A.9}$$

Nous supposerons qu'il ne couple que des paires de particules à spins antiparallèles, soit : $W_{\sigma\sigma}(\underset{\sim}{r}\underset{\sim}{r'}) = 0$

$$W_{\uparrow\downarrow}(\underset{\sim}{r}\,\underset{\sim}{r'}) = - W_{\downarrow\uparrow}(\underset{\sim}{r'}\underset{\sim}{r}).$$

Cette hypothèse, faite par analogie avec BCS, n'est justifiée que dans le cas d'une interaction ponctuelle $G(\underset{\sim}{r}\underset{\sim}{r'}) = G\delta(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{r'})$ où nous nous placerons maintenant. En effet dans ce cas $W_{\sigma\sigma} \propto < \psi_\sigma(\underset{\sim}{r})\psi_\sigma(\underset{\sim}{r}) > = 0$. Le système (B.8) s'écrit alors, en posant $W_{\uparrow\downarrow} = - W_{\downarrow\uparrow} = \Delta(\underset{\sim}{r})$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_n u_{n\uparrow}(\underset{\sim}{r}) &= T(\underset{\sim}{r})u_{n\uparrow}(\underset{\sim}{r}) + \Delta(\underset{\sim}{r})v_{n\downarrow}(\underset{\sim}{r}) \\
\varepsilon_n v_{n\downarrow}(\underset{\sim}{r}) &= - T^*(\underset{\sim}{r})v_{n\downarrow}(\underset{\sim}{r}) + \Delta^*(\underset{\sim}{r})u_{n\uparrow}(\underset{\sim}{r}) \\
\varepsilon_n u_{n\downarrow}(\underset{\sim}{r}) &= T(\underset{\sim}{r})u_{n\downarrow}(\underset{\sim}{r}) - \Delta(\underset{\sim}{r})v_{n\uparrow}(\underset{\sim}{r}) \\
\varepsilon_n v_{n\uparrow}(\underset{\sim}{r}) &= - T^*(\underset{\sim}{r})v_{n\uparrow}(\underset{\sim}{r}) - \Delta^*(\underset{\sim}{r})u_{n\downarrow}(\underset{\sim}{r}).
\end{aligned} \tag{A.10}$$

Il y a donc deux systèmes découplés, qui ont des solutions

$$u_{n\downarrow} = u_{n\uparrow} = u(\underset{\sim}{r})$$

$$v_{n\downarrow} = - v_{n\uparrow} = v(\underset{\sim}{r})$$

avec

$$\begin{aligned}
\varepsilon u(\underset{\sim}{r}) &= T(\underset{\sim}{r})u(\underset{\sim}{r}) + \Delta(\underset{\sim}{r})v(\underset{\sim}{r}) \\
\varepsilon v(\underset{\sim}{r}) &= - T^*(\underset{\sim}{r})v(\underset{\sim}{r}) + \Delta^*(\underset{\sim}{r})u(\underset{\sim}{r})
\end{aligned} \tag{A.11}$$

$\Delta(\underset{\sim}{r})$ est déterminé par l'équation (A.9). On fait sur elle la transformation de Bogoliubov. On démontre par un calcul thermodynamique [*19*] que

$$< \gamma^+_n \gamma_n > = f(\varepsilon_n) \qquad < \gamma_n \gamma^+_n > = 1 - f(\varepsilon_n)$$

f étant la fonction de Fermi. Les niveaux ε_n ont une population de fermions ordinaires. (A.9) devient alors, avec $V = - G > 0$

$$\Delta(\underset{\sim}{r}) = V \sum_n u_n(\underset{\sim}{r})v^*_n(\underset{\sim}{r})(1 - 2f(\varepsilon_n)). \tag{A.12}$$

Nous avons négligé le caractère retardé de l'interaction. On en tient compte, comme BCS, en limitant l'interaction à une bande de fréquences de largeur ω_D de part et d'autre du niveau de Fermi. L'équation de self-consistence qui s'ajoute à (A.11) est finalement

$$\Delta(\underset{\sim}{r}) = V \sum_{\substack{n \\ |\xi| < \omega_D}} u_n(\underset{\sim}{r})v^*_n(\underset{\sim}{r})[1 - 2f(\varepsilon_n)] \tag{A.13}$$

(A.11) et (A.13) forment un système complet d'équations self-consistent et équivalent à l'ensemble des équations de Gor'kov [7].

Le cas le plus simple est celui de BCS : le supraconducteur est infini et homogène, et le champ magnétique nul. Les solutions de (A.11) sont des ondes planes,

$$u_n(\underset{\sim}{r}) = u_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \qquad v_n(\underset{\sim}{r}) = v_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$\Delta(\underset{\sim}{r})$ est une constante Δ, puisque le système est homogène et (B.11) devient, avec $\xi_k = \dfrac{k^2}{2m} - E_F$

$$\begin{cases} (\varepsilon - \xi_k)u_k - \Delta v_k = 0 \\ -\Delta^* u_k + (\varepsilon + \xi_k)v_k = 0 \end{cases} \tag{A.14}$$

(B.14) donne la solution BCS

$$\varepsilon_k = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2} \qquad u_k^2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\xi_k}{\varepsilon_k}\right)$$

$$v_k^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\xi_k}{\varepsilon_k}\right)$$

et Δ est défini par l'équation de self-consistence

$$\Delta = V \sum_{\substack{k \\ |\xi_k| < \omega_D}} \frac{\Delta}{\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}} [1\text{-}2f(\varepsilon_k)]$$

ou

$$1 = VN(0) \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\xi}{\varepsilon} \operatorname{th}\left(\frac{\varepsilon}{2T}\right)$$

qui est exactement l'équation de BCS [1] pour le gap Δ.

APPENDICE B

PORTÉE D'UNE PERTURBATION DU PARAMÈTRE D'ORDRE DANS UN SUPRACONDUCTEUR ET UN ALLIAGE « SALE » EN CHAMP NUL

En l'absence de champ magnétique l'équation de Landau-Ginzburg pour le paramètre d'ordre s'écrit [3] :

$$\frac{1}{2} L\nabla^2\underset{\sim}{\Delta}(r) + (Q-1)\underset{\sim}{\Delta}(r) + R^3\underset{\sim}{\Delta}(r) = 0.$$

Elle contient seulement deux paramètres :

— la valeur du paramètre d'ordre à l'équilibre thermodynamique pour une solution homogène dans l'espace ($\underset{\sim}{\Delta}(r) = \Delta_T$ = constante) donnée par

$$\Delta_T = \sqrt{\frac{Q-1}{-R}} = 3.2T_c\sqrt{1-\frac{T}{T_c}}$$

— la longueur $\xi_\Delta(T)$, portée spatiale d'une variation du paramètre d'ordre autour de sa valeur d'équilibre Δ_T

$$\xi_\Delta(T) = \left[\frac{L}{2(Q-1)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

Pour un matériau pur [8]

$$\xi_\Delta(T) = 0.13\frac{v_F}{T_c}\sqrt{\frac{T_c}{T_c-T}}.$$

Pour un alliage non magnétique « sale » [8], c'est-à-dire dans lequel le libre parcours moyen l des électrons est très inférieur à la longueur de cohérence $\xi_0 = \dfrac{0{,}18\,v_F}{T_c}$ du solvant pur :

$$\xi_\Delta(T) = 0.85\sqrt{\xi_0 l}\sqrt{\frac{T_c}{T_c-T}}.$$

Les équations de Landau-Ginzburg ne sont valables qu'au voisinage de la température critique T_c, elles ne permettent pas, par exemple, de définir l'échelle des variations spatiales du paramètre d'ordre à basse température. La généralisation de ces équations aux basses températures tentée par Tewordt [11] et Werthamer [10] est valable si le paramètre d'ordre varie peu sur une longueur de cohérence du supraconducteur (ξ_0 pour le métal pur, de l'ordre de $\sqrt{\xi_0 l}$ pour un alliage sale). Il faudrait donc connaître la portée $\xi_\Delta(T)$ à toute température. Il n'est pas possible de la calculer dans le cas général où le paramètre d'ordre a des variations d'amplitude finie, et à température quelconque (ceci supposerait qu'on connaisse la solution générale de l'équation de self-consistence à laquelle obéit le paramètre d'ordre). Par contre on peut calculer à toute température la portée d'une *très petite* variation du paramètre d'ordre autour de sa valeur d'équilibre dans deux cas limites : celui d'un métal pur et celui d'un alliage sale ($l \ll \xi_0$) à impuretés non magnétiques.

C'est cette portée qui intervient dans les problèmes de contact entre deux supraconducteurs [9], et elle donne un ordre de grandeur pour le cas de variations $(\Delta(\underset{\sim}{r}) - \Delta_T)$ d'amplitude quelconque.

Comme nous le montrons au chapitre III dans un alliage désordonné on peut, à une assez bonne approximation, construire une solution self-consistente des équations de Bogoliubov de la forme $\Delta(\underset{\sim}{r}) = \Delta_T$ constante dans l'espace. Δ_T a alors la même valeur dans l'alliage et dans le métal pur [8]. Les équations de Bogoliubov s'écrivent alors

$$\begin{cases} (T - \varepsilon_n)u_n(\underset{\sim}{r}) + \Delta_T v_n(\underset{\sim}{r}) = 0 \\ (-T - \varepsilon_n)v_n(\underset{\sim}{r}) + \Delta_T u_n(\underset{\sim}{r}) = 0. \end{cases} \tag{B.1}$$

L'opérateur à un électron T contient pour le métal pur seulement l'énergie cinétique comptée à partir du niveau de Fermi. Pour l'alliage T contient en plus le potentiel des impuretés.

Les solutions u_n et v_n du système (B.1) sont simplement proportionnelles aux fonctions d'onde à un électron dans le métal ou l'alliage normal $w_n(\underset{\sim}{r})$ définies par :

$$(T - \xi_n)w_n(\underset{\sim}{r}) = 0 \tag{B.2}$$

et

$$\begin{pmatrix} u_n(\underset{\sim}{r}) \\ v_n(\underset{\sim}{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix} w_n(\underset{\sim}{r}) \qquad \text{avec} \qquad \begin{aligned} u_n^2 &= \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\xi_n}{\varepsilon_n}\right) \\ v_n^2 &= \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\xi_n}{\varepsilon_n}\right) \end{aligned} \tag{B.3}$$

$$\varepsilon_n = \sqrt{\xi_n^2 + \Delta_T^2}$$

Enfin, comme le système ne contient ni champ ni impuretés magnétiques, T est invariant par renversement du sens du temps, et on peut choisir pour les w_n des fonctions réelles. C'est ce que nous ferons dans la suite.

Nous imposons au paramètre d'ordre une petite variation réelle $\delta\Delta(\underset{\sim}{r})$ autour de Δ_T. Il lui correspond des variations $\delta u_n(\underset{\sim}{r})$ et $\delta v_n(\underset{\sim}{r})$ des amplitudes de Bogoliubons u_n et v_n. Nous supposons que la variation $\delta\Delta(\underset{\sim}{r})$ est d'assez petite amplitude pour qu'on puisse négliger les termes du second ordre. Les équations de Bogoliubov se linéarisent et deviennent alors

$$\begin{aligned} (T - \varepsilon_n)\delta u_n(\underset{\sim}{r}) + \Delta_T \delta v_n(\underset{\sim}{r}) &= -\delta\Delta(\underset{\sim}{r})u_n(\underset{\sim}{r}) \\ (-T - \varepsilon_n)\delta v_n(\underset{\sim}{r}) + \Delta_T \delta u_n(\underset{\sim}{r}) &= -\delta\Delta(\underset{\sim}{r})v_n(\underset{\sim}{r}) \end{aligned} \tag{B.4}$$

Comme nous travaillons au premier ordre il n'est pas nécessaire de tenir compte dans (B.4) de la variation de l'énergie ε_n

$\delta\Delta(\underset{\sim}{r})$ doit satisfaire à la condition de self-consistence linéarisée

$$\begin{aligned} \delta\Delta(\underset{\sim}{r}) &= V\delta\left[\sum_n u_n(\underset{\sim}{r})v_n(\underset{\sim}{r})\,(1 - 2f(\varepsilon_n))\right] \\ &= V\sum_n [u_n(\underset{\sim}{r})\delta v_n(\underset{\sim}{r}) + v_n(\underset{\sim}{r})\delta u(\underset{\sim}{r})]\,[1 - 2f(\varepsilon_n)] \end{aligned} \tag{B.5}$$

V est la force de l'interaction attractive entre électrons, f la fonction de Fermi. En utilisant les équations (B.1) on trouve aisément que

$$\begin{aligned}
\delta u_n(\underset{\sim}{r}) &= \sum_m \int \left[\frac{u_m(\underset{\sim}{r}) u_m(\underset{\sim}{r}')}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} + \frac{v_m(\underset{\sim}{r}) v_m(\underset{\sim}{r}')}{\varepsilon_n + \varepsilon_m} \right] \delta\Delta(\underset{\sim}{r}') v_n(\underset{\sim}{r}') d^3r' \\
&+ \sum_m \int \left[\frac{u_m(\underset{\sim}{r}) v_m(\underset{\sim}{r}')}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} - \frac{v_m(\underset{\sim}{r}) u_m(\underset{\sim}{r}')}{\varepsilon_n + \varepsilon_m} \right] \delta\Delta(\underset{\sim}{r}') u_n(\underset{\sim}{r}') d^3r' \\
\delta v_n(\underset{\sim}{r}) &= \sum_m \int \left[\frac{u_m(\underset{\sim}{r}) u_m(\underset{\sim}{r}')}{\varepsilon_n + \varepsilon_m} + \frac{v_m(\underset{\sim}{r}) v_m(\underset{\sim}{r}')}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \right] \delta\Delta(\underset{\sim}{r}') u_n(\underset{\sim}{r}') d^3r' \\
&+ \sum_m \int \left[\frac{v_m(\underset{\sim}{r}) u_m(\underset{\sim}{r}')}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} - \frac{u_m(\underset{\sim}{r}) v_m(\underset{\sim}{r}')}{\varepsilon_n + \varepsilon_m} \right] \delta\Delta(\underset{\sim}{r}') v_n(\underset{\sim}{r}') d^3r'
\end{aligned} \tag{B.6}$$

En utilisant le développement de la fonction de Fermi

$$1 - 2f(\varepsilon) = \operatorname{th} \frac{\varepsilon}{2T} = -2T \sum_\omega \frac{1}{i\omega - \varepsilon}$$

où $\omega = (2n + 1)\pi T$, et $\sum_\omega$ représente la somme sur tous les entiers n positifs, négatifs ou nul, et en exprimant grâce à (B.3) u_n et v_n en fonction des w_n, l'équation de self-consistence s'écrit :

$$\begin{aligned}
\delta\Delta(\underset{\sim}{r}_1) &= VT \sum_{\substack{nm \\ \omega}} \int d^3r_2 \delta\Delta(\underset{\sim}{r}_2) w_n(\underset{\sim}{i}_1) w_m(\underset{\sim}{r}_1) w_n(\underset{\sim}{r}_2) w_m(\underset{\sim}{r}_2) \frac{\omega^2 + \xi_n \xi_m - \Delta_T^2}{(\omega^2 + \varepsilon_n^2)(\omega^2 + \varepsilon_m^2)} \\
&= \int \delta\Delta(\underset{\sim}{r}_2) K(\underset{\sim}{r}_1 \underset{\sim}{r}_2) d^3r_2
\end{aligned} \tag{B.7}$$

Dans le cas d'un alliage désordonné il faut prendre la moyenne sur la position des impuretés, et il apparaît alors la quantité $\overline{\delta\Delta(\underset{\sim}{r}_2) K(\underset{\sim}{r}_1 \underset{\sim}{r}_2)}$ ($\bar{}$ représente la moyenne sur les configurations). On fait alors, pour résoudre l'équation (B.7) l'hypothèse que

$$\overline{\delta\Delta(\underset{\sim}{r}_2) K(\underset{\sim}{r}_1 \underset{\sim}{r}_2)} = \overline{\delta\Delta(\underset{\sim}{r}_2)} \quad \overline{K(\underset{\sim}{r}_1 \underset{\sim}{r}_2)}$$

Comme nous le montrons au chapitre III, cette hypothèse qui néglige les distorsions du paramètre d'ordre au voisinage de l'impureté est assez bonne quand on peut considérer une impureté comme une faible perturbation (C'est la même approximation qui permet de supposer que la solution d'équilibre Δ_T est constante dans l'espace).

D'autre part, comme l'a montré de Gennes [*12*] [*19*] une expression du type (B.7) peut s'exprimer en fonction de la fonction de corrélation de position dans le métal normal

$$F(\underset{\sim}{r}_1 - \underset{\sim}{r}_2, t) = \langle \delta(\underset{\sim}{r}(0) - \underset{\sim}{r}_1) \delta(\underset{\sim}{r}(t) - \underset{\sim}{r}_2) \rangle \tag{B.8}$$

Cette fonction représente la probabilité pour qu'un électron ayant l'énergie de Fermi se trouvant au point $\underset{\sim}{r}_1$ au temps 0, se retrouve au point r_2 au temps t. Le signe $< >$ représente la moyenne sur toutes les orientations possibles de la

vitesse de l'électron au point r_1. Dans l'alliage, il représente de plus la moyenne sur les configurations d'impuretés. L'équation (B.7) s'écrit alors :

$$Q(\underset{\sim}{r}_1 - \underset{\sim}{r}_2) = N(0)\sum_{\omega} VT \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i(\xi_n - \xi_m)t} F(\underset{\sim}{r}_1 - \underset{\sim}{r}_2, t) \frac{\omega^2 + \xi_n \xi_m - \Delta_T^2}{(\omega^2 + \varepsilon_n^2)(\omega^2 + \varepsilon_n^2)} d\xi_n d\xi_m \qquad (B.9)$$

Soit encore :

$$Q(\underset{\sim}{r}_1 - \underset{\sim}{r}_2) = 2\pi N(0) VT \sum_{\omega} \frac{\omega^2}{\omega^2 + \Delta_T^2} \int_0^{\infty} dt e^{-2t\sqrt{\omega^2 + \Delta_T^2}} F(\underset{\sim}{r}_1 - \underset{\sim}{r}_2, t) \qquad (B.10)$$

$N(0) = \frac{mp_F}{2\pi^2}$ est la densité d'états au niveau de Fermi dans la phase normale. D'autre part pour le métal normal $K(\underset{\sim}{r}_1, \underset{\sim}{r}_2)$ ne dépend que de $\underset{\sim}{r}_1 - \underset{\sim}{r}_2$ et dans l'alliage il en est de même pour la moyenne sur les configurations d'impuretés $\bar{K}$. Nous avons donc posé

$$Q(\underset{\sim}{r}_1 - \underset{\sim}{r}_2) = \begin{cases} K(\underset{\sim}{r}_1 - \underset{\sim}{r}_2) & \text{dans le métal pur} \\ \bar{K}(\underset{\sim}{r}_1, \underset{\sim}{r}_2) & \text{dans l'alliage} \end{cases}$$

L'équation de self-consistence (B.7) s'écrit donc finalement, en posant

$$Q(\underset{\sim}{q}) = \int d^3R Q(\underset{\sim}{R}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} \qquad (B.11)$$

$$F(\underset{\sim}{q}, \Omega) = \int_0^{\infty} dt \int d^3R e^{-2\Omega t + i\vec{q}\cdot\vec{R}} F(\underset{\sim}{R}, t) \qquad (\Omega > 0)$$

$$1 = Q(\underset{\sim}{q}) = 2\pi VTN(0) \sum_{\omega} \frac{\omega^2}{\omega^2 + \Delta_T^2} F\left(\underset{\sim}{q}, \sqrt{\omega^2 + \Delta_T^2}\right) \qquad (B.12)$$

Il suffit donc maintenant de déterminer la fonction de corrélation F. Le calcul est particulièrement simple dans deux cas limites : celui d'un alliage sale et celui d'un métal pur (1).

Alliage sale ($l \ll \xi_0$)

Les temps importants dans l'intégrale (B.10) sont grossièrement de l'ordre de $1/T_c$. Si $\tau = l/v_F \ll 1/T_c$ un électron subit beaucoup de collisions pendant le

(1) On pourrait penser à calculer $Q(q)$ par une méthode de diagrammes [56] qui permet de traiter aussi le cas des alliages plus dilués ($l \gtrsim \xi_0$). Mais cette méthode ne permet de calculer $Q(q)$ que sous forme d'un développement en puissances de q. Or ce développement converge mal pour les valeurs de q^{-1} de l'ordre de la longueur de cohérence (ou de $\sqrt{\xi_0 l}$ dans l'alliage sale) qui, comme nous allons le voir, nous intéressent à basse température. On ne pourrait donc pas obtenir une valeur exacte pour $\xi_\Delta(T)$.

temps $1/T_c$, et son mouvement peut alors être décrit comme un processus de diffusion. Dans ce cas la fonction de corrélation est

$$F(\underset{\sim}{R}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-R^2/4Dt} \qquad (R = |\underset{\sim}{R}|)$$

$$F(q, \Omega) = \frac{1}{2\Omega + Dq^2}$$

$D = \frac{1}{3} v_F l$ est le coefficient de diffusion.

La condition (B.12) s'écrit dans ce cas :

$$1 = 2\pi VTN(0) \sum_{\omega} \frac{\omega^2}{(\omega^2 + \Delta_T^2)\left[2\sqrt{\omega^2 + \Delta_T^2} + Dq^2\right]} \qquad (B.13)$$

Enfin Δ_T est défini par la condition de self-consistence habituelle de BCS qui peut s'écrire

$$1 = \pi VTN(0) \sum_{\omega} \frac{1}{\sqrt{\omega^2 + \Delta_T^2}} \qquad (B.14)$$

et on peut mettre (B.13) sous la forme

$$T \sum_{\omega} \frac{\Delta_T^2 + \frac{Dq^2}{2}\sqrt{\omega^2 + \Delta_T^2}}{(\omega^2 + \Delta_T^2)\left[\frac{Dq^2}{2} + \sqrt{\omega^2 + \Delta_T^2}\right]} = 0 \qquad (B.15)$$

On voit immédiatement que cette équation n'a pas de solution si q est réel mais seulement si q est imaginaire pur $q = ik$. Ceci signifie que la variation de paramètre d'ordre $\delta\Delta(r)$ décroît exponentiellement. On définit alors la portée $\xi_\Delta(T)$ par (2)

$$\xi_\Delta^2(T) = -\frac{2}{q_0^2} \qquad (B.16)$$

$q_0 = ik_0$ étant la solution de (B.15).

Il faut remarquer d'autre part que, si $F(q\Omega)$ est bien définie pour toutes les valeurs réelles de q, elle ne l'est pas pour toutes les valeurs imaginaires $q = ik$. En effet $F(q, t) = e^{-Dq^2 t}$ et $F(q, \Omega)$ est définie par

$$F(ik, \Omega) = \int_0^\infty e^{-2\Omega t_e + Dk^2 t} dt \qquad (B.17)$$

C'est-à-dire que $F(ik, \Omega)$ n'est finie que pour

$$k^2 < \frac{2\Omega}{D}$$

Dans cette région :

$$F(ik, \Omega) = \frac{1}{2\Omega - Dk^2}$$

---

(2) Le coefficient 2 dans (B.16) est tel que la définition de $\xi_\Delta(T)$ en fonction de q_0 coïncide au voisinage de T_c avec la définition de Landau-Ginzburg [3].

Il faut donc chercher la solution de (B.15) dans la région où $F\left(ik, 2\sqrt{\omega^2 + \Delta_T^2}\right)$ est définie quel que soit ω, c'est-à-dire pour

$$k^2 < \frac{2\sqrt{\pi^2 T^2 + \Delta_T^2}}{D}$$

Pour $T \simeq T_c$ on vérifie aisément que $q_0 \simeq 0$, et on retrouve la portée $\xi_\Delta(T)$ tirée des équations de Landau-Ginzburg

$$\xi_\Delta(T) = 0{,}85\sqrt{\xi_0 l}\sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}}$$

D'autre part quand la température diminue q_0 augmente ($\xi_\Delta(T)$ diminue), l'équation $K(ik) = 1$ a toujours une solution dans la région où $K(ik)$ est définie car on montre que

$K(0) < 1$

$K(ik)$ est une fonction croissante de k

$$K(ik) \to +\infty \qquad \text{quand} \qquad k^2 \to \frac{2\sqrt{\pi^2 T^2 + \Delta_T^2}}{D}$$

On peut calculer en particulier ξ_Δ pour $T = 0$. Dans ce cas

$$T\sum_\omega \to \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi}.$$

Nous avons résolu numériquement (B.15) dans ce cas. On trouve

$$\frac{Dk_0^2}{2\Delta_0} \simeq 0{,}87$$

Donc

$$\xi_\Delta(T = 0) = 1.1\sqrt{\xi_0 l} \tag{B.18}$$

Métal pur

Dans ce cas, comme pour l'alliage sale, il faut chercher une solution de (B.12) de la forme $q = ik$. Dans le métal pur

$$F(\underset{\sim}{R}, t) = \frac{1}{4\pi R^2}\,\delta(R - v_f t)$$

$$F(ik, t) = \frac{\operatorname{sh} k v_F t}{k v_F t}$$

et

$$F(ik, \Omega) = \int_0^\infty e^{-2\Omega t}\,\frac{\operatorname{sh} k v_F t}{k v_F t}$$

n'est définie que dans le domaine $|k| < \frac{2\Omega}{v_F}$, où elle vaut

$$F(ik, \Omega) = \frac{1}{2kv_F}\,ln\left|\frac{2\Omega + kv_F}{2\Omega - kv_F}\right| \tag{B.19}$$

Il faut donc chercher la solution de (B.12) dans la région

$$| k | < \frac{2}{v_F} \sqrt{\pi^2 T^2 + \Delta_T^2}$$

où cette équation s'écrit

$$T \sum_{\omega} \left[\frac{\omega^2}{\omega^2 + \Delta_T^2} \frac{1}{k v_F} ln \left| \frac{2\sqrt{\omega^2 + \Delta_T^2} + k v_F}{2\sqrt{\omega^2 + \Delta_T^2} - k v_F} \right| - \frac{1}{\sqrt{\omega^2 + \Delta_T^2}} \right] = 0 \quad \text{(B.20)}$$

De nouveau on vérifie que $K(ik) = 1$ a toujours une solution dans la région où (B.19) est valable.

Au voisinage de T_c on retrouve bien la solution tirée des équations de Landau-Ginzburg

$$\xi_\Delta(T) = 0{,}13 \frac{v_F}{T_c} \sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}}$$

D'autre part, pour $T = 0$, si on fait la transformation $T \sum_{\omega} \to \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi}$ on trouve que l'équation (B.20) n'a pas de solution pour $| k | < \frac{2\Delta_0}{v_F}$.

A $T = 0K(ik)$ n'est pas défini pour $| k | = \frac{2\Delta_0}{v_F}$. Comme on sait que (B.20) a une solution

$$| k_0 | < \frac{2\sqrt{\pi^2 T^2 + \Delta_T^2}}{v_F}$$

à toute température non nulle, il faut chercher sa solution à $T = 0$ comme limite quand $T \to 0$ de la solution à température non nulle.

Posons

$$k_0(T) v_F = 2\sqrt{\pi^2 T^2 + \Delta_T^2} \quad (1 - \varepsilon)$$

On peut alors résoudre (B.20) de façon approchée pour $T \ll \Delta_T$, et on trouve

$$\varepsilon \simeq e^{-\frac{0.2\Delta^3}{T^3}}$$

La portée de $\delta\Delta(r)$ à température nulle est donc

$$\xi_\Delta(T = 0) = \frac{v_F}{\Delta_0 \sqrt{2}} \simeq 2.2 \xi_0 \quad \text{(B.21)}$$

Ces résultats montrent qu'à basse température ($T \ll T_c$) la portée d'une variation spatiale du paramètre d'ordre autour de sa valeur d'équilibre est du même ordre de grandeur que la portée des corrélations de position dans le supraconducteur (alliage sale ou métal pur). Les tentatives de généralisation des équations de Landau-Ginzburg [*10*] [*11*] supposent que le paramètre d'ordre varie peu sur cette distance. Nos résultats montrent que cette hypothèse n'est pas correcte aux basses températures.

APPENDICE C

ÉTATS LIÉS AUTOUR D'UNE LIGNE DE VORTEX EN DEHORS DU DOMAINE $\mu \ll k_F$, $\sin\alpha \gg \frac{1}{(k_F\xi)^{2/3}}$

Région $\mu \sim k_F\xi$, $|k| < k_F$

Nous transformons les équations de Bogoliubov (I.15)

$$\sigma_z \frac{1}{2m}\left[-\frac{d^2\hat{f}}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d\hat{f}}{dr} + \left(\mu - \frac{1}{2}\sigma_z\right)\frac{\hat{f}}{r^2} - k_F^2 \sin^2\alpha\,\hat{f}\right] + \sigma_x\Delta(r)\hat{f} = E\hat{f} \quad (C.1)$$

où $\sin\alpha = k/k_F$

en posant :

$$\hat{f} = \hat{g}^{(+)}H_m^{(+)}(k_F r \sin\alpha) + \hat{g}^{(-)}H_m^{(-)}(k_F r \sin\alpha) \quad (C.2)$$

que nous symboliserons par $\hat{f} = \hat{g}^{(\eta)}H_m^{(\eta)}(k_F r \sin\alpha)$

$$m = \sqrt{\mu^2 + \frac{1}{4}}, \qquad \eta = \pm 1$$

H^+ et H^- sont les fonctions de Hankel.

L'équation (C.1) devient alors

$$-\sigma_z\frac{1}{2m}\frac{d^2\hat{g}^{(\eta)}}{dr^2} - \sigma_z\frac{1}{2m}\left[\frac{2}{H_m^{(\eta)}}\frac{dH_m^{(\eta)}}{dr} + \frac{1}{r}\right]\frac{d\hat{g}^{(\eta)}}{dr} + \sigma_x\Delta(r)\hat{g}^{(\eta)} = \left(E + \frac{\mu}{2mr^2}\right)\hat{g}^{(\eta)} \quad (C.3)$$

Comme

$$m \sim \mu \sim k_F\xi \gg 1 \qquad \frac{1}{H_m}\frac{dH_m}{dr} \gg \frac{1}{r}.$$

De plus nous posons

$$\frac{1}{H_m^{(\eta)}}\frac{dH_m^{(\eta)}}{dr} = k_F \sin\alpha S_m(k_F r \sin\alpha)$$

et nous prendrons partout $\sqrt{\mu^2 + \frac{1}{4}} = \mu$.

Enfin nous négligeons $\frac{d^2\hat{g}}{dr^2}$ par rapport à $k_F \sin\alpha S_\mu \frac{d\hat{g}}{dr}$. En effet nous verrons que le rayon des états en cause est de l'ordre de $\xi\sqrt{\sin\alpha}$. Cette approximation est donc légitime pour

$$\sin\alpha \gg \frac{1}{(k_F\xi)^{2/3}}$$

L'équation (C.3) devient alors

$$-\sigma z v_F \sin\alpha S_\mu^{(\eta)}(k_F r \sin\alpha)\frac{d\widehat{g}^{(\eta)}}{dr} + \sigma_x \Delta(r)\widehat{g}^{(\eta)} = \left(E + \frac{\mu}{2mr^2}\right)\widehat{g}^{(\eta)} \qquad (C.4)$$

Comme $\mu \sim k_F\xi \gg 1$

— si $k_F r \sin\alpha > \mu$ $\qquad S_\mu^{(\eta)} \simeq i\eta\sqrt{1 - \dfrac{\mu^2}{k_F^2 r^2 \sin^2\alpha}}$

— si $k_F r \sin\alpha < \mu$ $\qquad S_\mu^{(\eta)} \simeq -\sqrt{\dfrac{\mu^2}{k_F^2 r^2 \sin^2\alpha} - 1}$

La fonction S_μ change de détermination pour

$$r = \frac{\mu}{k_F \sin\alpha} \simeq \frac{\xi}{\sin\alpha}$$

Nous obtenons la condition aux limites en remarquant que $\widehat{g}$ doit être régulier à l'origine. Il faut donc que

$$\begin{pmatrix} g_+ \\ g_- \end{pmatrix}_{r=0}^{(\eta=+1)} = \begin{pmatrix} g_+ \\ g_- \end{pmatrix}_{r=0}^{(\eta=-1)}$$

L'équation (C.4) est réelle pour $r < \dfrac{\mu}{k_F \sin\alpha}$. Pour $r > \dfrac{\mu}{k_F \sin\alpha}$ on vérifie aisément que $\widehat{g}^{(\eta=+1)} = \sigma_x \widehat{g}^{(\eta=-1)}$
La condition aux limites s'écrit donc

$$\left(\frac{g_+}{g_-}\right)_{r=\frac{\mu}{k_F\sin\alpha}}^{(\eta=+1)} = \left(\frac{g_-}{g_+}\right)_{r=\frac{\mu}{k_F\sin\alpha}}^{(\eta=+1)} = +1 \qquad (C.5)$$

En collaboration avec J. Matricon nous avons résolu l'équation (C.4) numériquement dans deux cas.

a) $\sin\alpha = 1 \quad (k = 0)$

Nous avons utilisé la forme du paramètre d'ordre $\Delta(r)$ donnée par les équations de Landau-Ginzburg pour $k \to \infty$ [3]. Les résultats sont représentés sur la figure 5. La pente à l'origine de la courbe est donnée par (II.17), où il faut utiliser la valeur de $g(\alpha)$ du domaine de Landau-Ginzburg (fig. 4 *bis*).

b) $\sin\alpha \neq 1$

Dans ce cas le rayon des états liés est de l'ordre de $\xi\sqrt{\sin\alpha}$. Nous avons fait le calcul en utilisant un paramètre d'ordre linéaire, ce qui est justifié pour $\sin\alpha \ll 1$.

---

[3] Cette forme $\Delta(r)$ a été calculée par Abrikosov [6] et, pour un problème formellement analogue, par Pitaevskii [57]. Toutefois les courbes données par ces auteurs sont assez imprécises et nous avons recalculé $\Delta(r)$ numériquement.

Dans cette approximation de paramètre d'ordre linéaire nous avons aussi pu résoudre l'équation (C.4) par une méthode très analogue à celle utilisée pour le cas $1/2 \leqslant \mu \ll k_F\xi$. Il est facile de voir que le spectre a une infinité de branches (c'est le degré de liberté qui correspond d'habitude au nombre quantique radial). L'approximation de paramètre d'ordre linéaire n'est valable que pour les branches les plus basses en énergie, car le rayon des états augmente avec le nombre quantique radial. Pour la branche la plus basse en énergie on trouve

$$E = \frac{\mu}{k_F\xi \sin\alpha}(v_F\Delta')^{1/2} \simeq \frac{\mu\Delta'}{k_F \sin\alpha} \qquad (C.6)$$

$\left(\text{cette branche du spectre correspond à } \left(\frac{g_+}{g_-}\right)_{\mu/k_F \sin\alpha} = +1\right)$.

Donc pour $\mu \sim k_F\xi$ on obtient un spectre très peu différent de celui du domaine $\mu \ll k_F\xi$ (la seule différence réside dans le facteur $g(\alpha)$ qui est comme nous l'avons vu de l'ordre de 1).

Il n'est pas possible de calculer algébriquement les branches du spectre plus élevées en énergie. Nous avons déterminé numériquement en collaboration avec J. Matricon les deux premières dans la même approximation de paramètre d'ordre linéaire (fig. 6).

Le calcul algébrique permet d'avoir une idée de la forme de ces branches dans la limite où $1/2 \leqslant \mu \ll k_F\xi\,(\sin\alpha)^{3/2}$. Si on appelle branche d'ordre zéro celle donnée par (C.6), les branches d'ordre $\nu > 1$ sont de la forme

$$E^{(\nu)} \simeq \left[\sqrt{2\nu} + C_\nu \frac{\mu^2}{k_F^2\xi^2 \sin^3\alpha}\right]\Delta_\infty\sqrt{\sin\alpha} \qquad (\mu > 0)$$

$\left(\text{avec } \frac{1}{(k_F\xi)^{2/3}} < \sin\alpha \ll 1\right)$. C_ν est une constante numérique.

$$E^{(\nu)} \simeq \left[\sqrt{2\nu} + C'_\nu \frac{\mu^2}{k_F^2\xi^2 \sin^3\alpha}\right]\Delta_\infty\sqrt{\sin\alpha} \qquad (\mu < 0)$$

La branche d'ordre ν satisfait à la condition aux limites

$$\left(\frac{g_+}{g_-}\right)^{(\eta=+1)}_{\mu/k_F \sin\alpha} = (-1)^\nu$$

Les constantes C_ν et C'_ν (relatives à $\mu > 0$ et $\mu < 0$) sont en général assez peu différentes. Elles décroissent quand ν croît. Ces résultats sont représentés fig. 6.

Les branches d'ordre $\nu > 1$ du spectre peuvent être considérées comme des branches de haute énergie par rapport aux états d'énergie $\sim \frac{\Delta_\infty^2}{E_F}$ que nous avons trouvés dans le cas $1/2 < \mu \ll k_F\xi$, puisque

$$E^{(1)} \Big/ \frac{\Delta_\infty \mu}{k_F\xi \sin\alpha} \sim \frac{k_F\xi\,(\sin\alpha)^{3/2}}{\mu} \gg 1$$

De plus on peut vérifier que la densité d'états correspondante

$$N(E) \propto \left(\frac{E}{\Delta_\infty}\right)^6 \frac{N(0)}{k_F\xi}\frac{B}{H_{c2}} \ll N_l(E)$$

est négligeable, aux basses énergies ($E \ll \Delta_\infty$) par rapport à la densité d'états $N_l(E)$.

Région $\mu \gg k_F\xi$, sin $\alpha < \frac{1}{k_F\xi^{2/3}}$

On fait ici les mêmes approximations ($\mu \gg 1$, état de rayon assez grand pour qu'on puisse négliger le terme $\frac{d^2\widehat{g}}{dr^2}$ dans (C.3)) que dans le cas $\mu \sim k_F\xi$. Il faut donc résoudre l'équation (C.4). Comme dans le cas précédent on traduit la condition de régularité de $\widehat{f}$ à l'origine par une condition au point $r = \frac{\mu}{k_F \sin \alpha}$

$$\left(\frac{g_+}{g_-}\right)^{(\eta=+1)}_{\frac{\mu}{k_F \sin \alpha}} = \pm 1$$

On se borne donc à étudier la région $r > \frac{\mu}{k_F \sin \alpha} \gg \xi$, dans laquelle $\Delta(r) \simeq \Delta_\infty$. On fait alors les deux changements de variable successifs

$$\cos \Phi = \frac{\mu}{k_F r \sin \alpha} \qquad \text{et} \qquad t = \frac{1}{\Omega} \operatorname{tg} \Phi$$

(C.4) devient

$$-i\sigma_z\eta \frac{d\widehat{g(\eta)}}{dt} + \sigma_x \frac{\Delta(r)}{\Delta_\infty} \widehat{g(\eta)} = \left(E + \frac{\Omega}{2} \frac{1}{1+\Omega^2 t^2}\right) \widehat{g(\eta)} \qquad \text{(C.7)}$$

$$\tilde{E} = \frac{E}{\Delta_\infty}, \qquad \Omega = \frac{k_F v_F \sin^2 \alpha}{\mu \Delta_\infty} \simeq \frac{k_F \xi \sin^2 \alpha}{\mu} \ll 1$$

Le « potentiel » dans cette équation varie à l'échelle $\frac{1}{\Omega}$ (pour la variable t). Comme $\frac{1}{\Omega} \gg 1$ on peut utiliser une méthode de type semi-classique. On obtient très facilement la plus basse branche du spectre correspondant :

$$E = \Delta_\infty \left(1 - \frac{\Omega}{2}\right) \simeq \Delta_\infty \left(1 - \frac{k_F \xi \sin^2 \alpha}{2\mu}\right) \qquad \text{(C.8)}$$

Nous avons tracé la courbe (C.8) pour le cas sin $\alpha = 1$ (fig. 5). Elle se raccorde bien à la partie $\mu \sim k_F\xi$ du spectre.

Les états (C.8) ont une énergie voisine de Δ_∞, ils font donc partie du spectre calculé par Cyrot par une méthode différente. On a vérifié ici que le « potentiel » intervenant pour ces états dans les équations de Bogoliubov varie peu sur une longueur $\xi(T)$, ce qui est une justification supplémentaire de l'approximation locale de Cyrot [*18*].

APPENDICE D

ÉQUIVALENCE ENTRE LA CONDITION DE RÉSONANCE DANS LE MÉTAL NORMAL ET LA CONDITION D'EXISTENCE D'UN ÉTAT LIÉ DANS LE SUPRACONDUCTEUR OÙ $\Delta(r) = \text{cste}$

Nous supposons que le potentiel diffuseur peut être représenté comme un puits carré de rayon b, de hauteur V.

1) La condition d'existence d'un état lié (d'énergie $0 < E < \Delta\infty$) dans le supraconducteur à paramètre d'ordre constant dans l'espace s'écrit, d'après (I.35)

$$k_1 h_l^+(K_1 b) j_l'(k_1 b) - K_1 h_l'^+(K_1 b) j_l(k_1 b) = 0 \qquad \text{(D.1)}$$

j_l et h_l^+ sont des fonctions de Bessel et de Hankel sphériques, $j_l'(kr) = \dfrac{dj_l(kr)}{d(kr)}$ et

$$K_1^2 = 2m \left\{ E_F + i\sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2} \right\}, \qquad \mathrm{Im} K_1 > 0$$

$$k_1^2 = 2m \left\{ (E_F - V) + i\sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2} \right\}, \qquad \mathrm{Im} k_1 > 0$$

On vérifie aisément que (D.1) n'a pas de solution quand $V \simeq E_F$, on peut donc développer (D.1) par rapport au paramètre petit

$$\frac{\sqrt{(\Delta_0^2 - \varepsilon^2)}}{E_F - V}$$

(vous verrons que le potentiel doit être attractif pour que (D.1) ait une solution, donc $\dfrac{\sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2}}{E_F - V} < \dfrac{\Delta_0}{E_F} \ll 1$) (D.1) s'écrit alors, à l'ordre le plus bas, sous forme d'un système de deux équations (c'est une équation qui concerne des quantités complexes)

$$\begin{aligned} q_l(k_0) &= \mathrm{Re} \left\{ q_l^+(k_F) \right\} \\ \frac{1}{k_F b h_l^+(k_F b) h_l^-(k_F b)} &= \sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2} \left\{ \frac{m}{k_0} \frac{dq_l}{dk_0} - \frac{1}{3} \frac{m}{k_F} \frac{d(q^+ + q_l^-)}{dk_F} \right\} \end{aligned} \qquad \text{(D.2)}$$

où on a posé

$$\begin{aligned} k_0 &= \sqrt{2m(E_F - V)} \\ q_l(k_0) &= k_0 \frac{j_l'(k_0 b)}{j_l(k_0 b)} \\ q_l^{\pm}(k_F) &= k_F \frac{h_l'^{\pm}(k_F b)}{h_l^{\pm}(k_F b)} \end{aligned} \qquad \text{(D.3)}$$

La première équation (D.2) détermine la hauteur V du potentiel, la seconde détermine l'énergie E de l'état lié.

2) D'autre part la condition pour que le même potentiel donne lieu, dans le métal normal, à une résonance de largeur Γ à l'énergie E s'écrit [*5I*]

$$q_l(k) = \mathrm{Re}\left\{ q_l^+(\mathrm{K}) \right\}$$
$$\frac{1}{\mathrm{K}bh_l^+(\mathrm{K}b)h_l^-(\mathrm{K}b)} = \Gamma \frac{d}{d\mathrm{E}} \left[q_l(k) - \mathrm{Re}\, q_l^+(\mathrm{K}) \right] \qquad \text{(D.4)}$$

avec $k^2 = 2m(\mathrm{E} - \mathrm{V})$
$\mathrm{K}^2 = 2m\mathrm{E}$.

Les équations (D.4) et (D.3) sont donc identiques si

$$\mathrm{E} = \mathrm{E_F}, \qquad \varepsilon = \sqrt{\Delta_0^2 - \Gamma^2}$$

et la condition d'existence d'un état lié est la même que la condition pour qu'on ait dans le métal normal un niveau résonant centré à $\mathrm{E_F}$, et de largeur Γ inférieure à Δ_0. Il faut en particulier pour cela que le potentiel diffuseur soit attractif. Nous n'avons développé (D.1) qu'à l'ordre le plus bas en

$$\frac{\sqrt{\Delta_0^2 - \varepsilon^2}}{\mathrm{E_F}}.$$

En fait on comprend intuitivement, et on peut montrer qualitativement que la condition réelle à imposer est qu'il existe dans l'état normal un niveau résonant entièrement contenu dans la bande d'énergie $(\mathrm{E_F} - \Delta_0, \mathrm{E_F} + \Delta_0)$.

RÉFÉRENCES

[*1*] J. Bardeen, L. N. Cooper et J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, t. 108, 1957, p. 1175.

[*2*] L. N. Cooper, *Phys. Rev.*, t. 104, 1956, p. 1189.

[*3*] V. L. Ginzburg et L. D. Landau, *J. E. T. P.* (U. R. S. S.), t. 20, 1950, p. 1064.

[*4*] Voir par exemple L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (chap. 14), Pergamon Press, Londres, 1959.

[*5*] C. J. Gorter et H. B. G. Casimir, *Phys. Z.*, t. 35, 1934, p. 963.

[*6*] A. A. Abrikosov, *J. E. T. P.* (U. R. S. S.), t. 32, 1957, p. 1442 ; Tr = Sov. Phys., *J. E. T. P.*, t. 5, 1957, p. 1174 ; *J. Phys. Chem. Solids*, t. 2, 1957, p. 199.

[*7*] L. P. Gor'kov, *J. E. T. P.* (U. R. S. S.), t. 34, 1958, p. 735 ; Tr = Sov. Phys., *J. E. T. P.*, t. 7, 1958, p. 505.

[*8*] L. P. Gor'kov, *J. E. T. P.* (U. R. S. S.), t. 36, 1959, p. 1918 ; Tr = Sov. Phys., *J. E. T. P.*, t. 9, 1959, p. 1364 ; *J. E. T. P.* (U. R. S. S.), t. 37, 1959, p. 1407 ; Tr = Sov. Phys., *J. E. T. P.*, t. 10, 1960, p. 998.

[*9*] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.*, t. 36, 1964, p. 225.

[*10*] N. R. Werthamer, *Phys. Rev.*, t. 132, 1963, p. 663 ; *Rev. Mod. Phys.*, t. 36, 1964, p. 292.

[11] L. TEWORDT, *Phys. Rev.*, t. 137 A, 1965, p. 1745 ; *Phys. Rev.*, t. 132, 1963, p. 595.
[12] P. G. de GENNES, *Phys. Matière Condensée*, t. 3, 1964, p. 79.
[13] K. MAKI, *Physics*, t. 1, 1964, p. 21 et t. 1, 1964, p. 127.
[14] E. GUYON, Thèse, Orsay, 1965.
[15] SCHUBNIKOV, KHOTKEVICH, SHEPELEV et RIABININ, *J. E. T. P.* (U. R. S. S.), t. 7, 1937, p. 221.
[16] W. H. KLEINER, L. M. ROTH et S. H. AUTLER, *Phys. Rev.*, t. 133 A, 1964, p. 1226.
J. MATRICON, *Phys. Letters*, t. 9, 1964, p. 289.
[17] D. CRIBIER, B. FARNOUX, B. JACROT, L. MADHAV RAO, B. VIVET et M. ANTONINI, *à paraître.*
[18] M. CYROT, *Phys. Mat. Condensée*, t. 3, 1965, p. 374.
[19] P. G. de GENNES, *Superconducting metals and alloys*, Benjamin, New York, *à paraître.*
[20] N. N. BOGOLIUBOV, *Nuov. Cim.*, t. 7, 1958, p. 794.
[21] B. B. GOODMAN, *Proceedings of the Cleveland conference on type II superconductors*, 1964.
[22] R. R. HAKE et W. G. BRAMMER, *Phys. Rev.*, t. 133 A, 1964, p. 719.
[23] B. ROSENBLUM et M. CARDONA, *Phys. Rev. Letters*, t. 12, 1964, p. 657.
[24] F. J. MORIN, J. P. MAITA, H. J. WILLIAMS, R. C. SHERWOOD, J. M. WERNICK et J. E. KUNZLER, *Phys. Rev. Letters*, t. 8, 1962, p. 275.
[25] M. CARDONA et B. ROSENBLUM, *Phys. Letters*, t. 8, 1964, p. 308.
[26] M. CARDONA, G. FISCHER et B. ROSENBLUM, *Phys. Rev. Letters*, t. 12, 1964, p. 101.
[27] G. FISCHER, *Phys. Rev.*, t. 135, 1964, p. 1202.
[28] C. P. BEAN, *Phys. Rev. Letters*, t. 8, 1962, p. 250.
[29] Y. B. KIM, C. F. HEMPSTEAD et A. R. STRNAD, *Phys. Rev. Letters*, t. 9, 1962, p. 306.
[30] Y. B. KIM, C. F. HEMPSTEAD et A. R. STRNAD, *Phys. Rev.*, t. 139 A, 1965, p. 1163.
[31] P. G. de GENNES, *J. Phys. Chem. Solids*, t. 7, 1958, p. 345.
[32] L. C. HEBEL et C. P. SLICHTER, *Phys. Rev.*, t. 113, 1959, 1504.
[33] A. ABRAGAM, *The principles of nuclear magnetism* (Oxford Clarendon Press, 1961).
[34] L. N. COOPER, A. HOUGHTON et H. J. LEE, *Phys. Rev. Letters*, t. 15, 1965, p. 584.
[35] W. MEISSNER et R. OCHSENFELD, *Naturwiss.*, t. 21, 1933, p. 787.
[36] T. E. FABER, *Proc. Roy. Soc.*, t. 214 A, 1952, p. 392.
[37] M. P. GARFUNKEL et B. SERIN, *Phys. Rev.*, t. 85, 1952, p. 834.
[38] The Orsay Group of Superconductivity. *Proceedings of the Brighton Symposium on quantum fluids* (à paraître).
[39] E. A. LYNTON, B. SERIN et M. ZUCKER, *J. Phys. Chem. Solids*, t. 3, 1957, p. 165.
G. CHANIN, E. A. LYNTON et B. SERIN, *Phys. Rev.*, t. 114, 1959, p. 719.
D. P. SERAPHIM, C. CHIOU et D. J. QUINN, *Acta Met.*, t. 9, 1961, p. 861.
[40] B. SERIN, *Proceedings of the Toronto conference on low temperature physics*, 1960, p. 391.
E. A. LYNTON et D. MAC LACHLAN, *Phys. Rev.*, t. 126, 1962, p. 40.
[41] P. W. ANDERSON, *J. Phys. Chem. Solids*, t. 11, 1959, p. 26.
P. W. ANDERSON, *Proceedings of the Toronto conference on low temperature physics*, 1960, p. 298.

[42] D. MARKOWITZ et L. P. KADANOFF, *Phys. Rev.*, t. 131, 1963, p. 563.
T. TSUNETO, *Technical report of the Institute of Solid State State Physics*. University of Tokyo, série A, n° 47, 1962.
C. CAROLI, P. G. de GENNES et J. MATRICON, *J. Phys. Rad.*, t. 23, 1962, p. 707.
P. HOHENBERG, *J. E. T. P.* (U. R. S. S.), t. 45, 1963, p. 1208 ; Tr = t. 18, 1964, p. 834.
[43] J. FRIEDEL, *Adv. in Physics*, t. 3, 1954, p. 446.
[44] J. P. HURAULT, *J. Phys. Rad.*, t. 26, 1965, p. 252.
[45] H. SUHL, D. R. FREDKIN, J. S. LANGER et B. T. MATTHIAS, *Phys. Rev. Letters*, t. 9, 1962, p. 63.
[46] A. L. FETTER, *à paraître*.
[47] A. A. ABRIKOSOV et L. P. GOR'KOV, *J. E. T. P.* (U. R. S. S.), t. 35, 1958, p. 1558 ; Tr = *J. E. T. P.*, t. 8, 1959, p. 1090.
[48] A. A. ABRIKOSOV et L. P. GOR'KOV, *J. E. T. P.* (U. R. S. S.), t. 39, 1960, p. 1781 ; Tr = *J. E. T. P.*, t. 12, 1961, p. 1243.
P. G. de GENNES et G. SARMA, *J. Appl. Phys.*, t. 34, 1963, p. 1380.
[49] P. MOREL et P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.*, t. 125, 1962, p. 1263.
[50] D. SAINT-JAMES, *J. Phys. Rad.*, t. 25, 1964, p. 899.
[51] A. MESSIAH, *Mécanique Quantique*, Dunod, 1959, tome I, chap. X.
[52] A. BLANDIN, B. COQBLIN et J. FRIEDEL, *Proceedings of the 1st. international conference of Physics of Solids at high pressures*. Academic Press, 1965, p. 233.
[53] M. J. ZUCKERMANN, *Phys. Rev.*, t. 140 A, 1965, p. 899.
[54] J. LABBE, *à paraître*.
[55] F. J. DARNELL, P. E. BIERSTEDT, W. O. FORSHEY et R. K. WARING, Jr., *Phys. Rev.*, t. 140 A, 1965, p. 1581.
[56] Voir par exemple, A. A. ABRIKOSOV, L. P. GOR'KOV et I. E. DZIALOSHINSKI, *Methods of Quantum Field theory in statistical physics*. Prentice Hall, 1963, sect. 39-2.
[57] V. L. GINZBURG, L. P. PITAEVSKII, *J. E. T. P.*, t. 34, 1958, p. 1240 ; Tr = *J. E. T. P.*, t. 7, 1958, p. 858.

Manuscrit reçu le 16 février 1966.

DÉPÔT LÉGAL ÉD. N° 1427*a*.

IMPRIMÉ EN FRANCE
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 5276. 6-1966.